ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



32. BAND HEFT 6 JUNI 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Alexander Bork und *A. A. Balandin*, Katalysatoren-Vergiftung vom Standpunkt der Spezifität aktiver Zentren. Mitteilung I. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. III. 36.)

Alexander Bork und *A. A. Balandin*, Katalysatoren-Vergiftung vom Standpunkt der Spezifität aktiver Zentren. Mitteilung II. Über die Abhängigkeit der relativen Verweilzeiten der Moleküle des Äthylalkohols und des Acetaldehyds von der Temperatur und die wahre Aktivierungsenergie der Aethylalkoholdehydrierung auf Kupfer. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 3. 36.)

G. Milazzo, Über das Absorptionsspektrum einiger Alkyljodide im äussersten Quarzultraviolett. I. Teil. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 3. 36.)

H. Conrad-Billroth, Substitution und Absorptionsbanden-Verschiebung. VII. Anthracen und Naphthalinderivate. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 4. 36.)

C. H. Riesenfeld und *T. L. Chang*, Dampfdruck und Verdampfungswärme von schwerem Wasser. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 5. 36.)

C. H. Riesenfeld und *T. L. Chang*, Dampfdruck, Siedepunkt und Verdampfungswärme von HDO und H_2O^{18}. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 5. 36.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, die gleiche Anzahl auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Die Kinetik der thermischen Polymerisation von Inden.

Von

H. Dostal und **R. Raff.**

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 3. 36.)

Es wurde die Geschwindigkeit der thermischen Polymerisation von Monoinden bei 142° und 176° unter CO_2, bei 120°, 170° und 188° im Hochvakuum in flüssiger Phase, sowie bei 200° in Toluollösung (einmolar und halbmolar, ebenfalls im Hochvakuum) bestimmt. Die Auswertung der Versuche erfolgte auf Grund von Formeln, die der eine von uns kürzlich in mehreren Arbeiten über die Kinetik der Polymerisationsreaktionen entwickelt hat und die in der vorliegenden Arbeit erweitert wurden. Besonders charakteristisch für die Indenpolymerisation wird die Abbruchsreaktion gefunden, deren besonders hoher Wert für den geringen Polymerisationsgrad, der bei Inden erzielt wird, verantwortlich ist. Die Geschwindigkeit der Keimbildungsreaktion beträgt $0{\cdot}92 \cdot 10^{-4}$, ihr sterischer Faktor $5 \cdot 10^{-10}$. Im Anschluss wird noch auf eine vor kurzem erschienene Arbeit von SCHULZ, sowie auf eine Arbeit von CHALMERS eingegangen.

1. Einleitung.

Über die Polymerisation des Indens wurde bereits von mehreren Autoren berichtet, sowohl was die Natur der hierbei entstehenden Polyindene betrifft, als auch bezüglich der entstehenden Nebenprodukte, wie z. B. Truxen. Vor allem soll hier auf die Arbeiten von STAUDINGER und seinen Mitarbeitern hingewiesen werden, in welchen sich auch Angaben über die Länge der bei der Indenpolymerisation entstehenden Ketten finden. Darf in dieser Hinsicht die Polymerisation des Indens als zum grössten Teil geklärt betrachtet werden, so ist über die Kinetik dieser Reaktion noch wenig bekannt. Lediglich bei G. S. WHITBY und M. KATZ[1]) finden wir ausführlichere Versuche über die Geschwindigkeit der katalytischen und thermischen Polymerisation des Indens beschrieben.

Da wir in dieser Arbeit einerseits das gesamte, bereits vorhandene experimentelle Material über die Kinetik der thermischen Indenpolymerisation zusammenstellen möchten und auch andererseits bei der Besprechung unserer Messergebnisse auf diese Arbeiten

[1]) WHITBY, G. S. und KATZ, M., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1160.

zurückkommen müssen, seien die Ergebnisse der oben zitierten Arbeit zum Teil in Fig. 1 dargestellt; sie enthält die bei den verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Polymerisationsgeschwindigkeiten, wie sie ohne Katalysator erhalten wurden.

WHITBY und KATZ nehmen an, dass sich die Polyindene (ebenso wie die Polystyrole) durch eine kondensierende Polymerisation bilden,

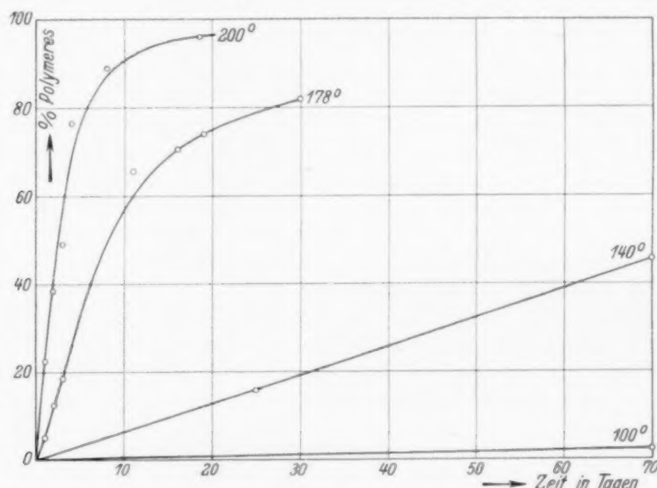
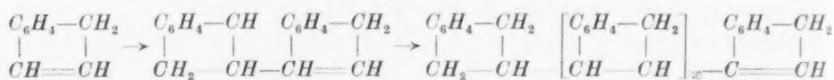
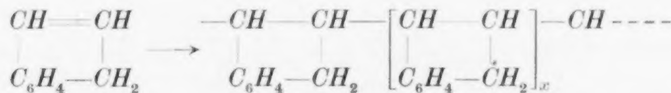


Fig. 1. Thermische Polymerisation des Indens nach G. S. WHITBY und M. KATZ.

indem sich ein Molekül des ungesättigten Kohlenwasserstoffes an ein anderes unter Wasserstoffwanderung anlagert:



Ein derartiger Reaktionsverlauf wurde jedoch bereits von STAUDINGER[1]) abgelehnt und der Vorgang vielmehr als Kettenreaktion gedeutet:



[1]) Vgl. besonders STAUDINGERS Buch über hochmolekulare Verbindungen. Springer 1932.

Es soll nun über eine Reihe von Versuchen berichtet werden, die — von Herrn J. W. Breitenbach ausgeführt — durch Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit des Indens in flüssiger Phase und verdünnter Lösung unter besonders sauberen Bedingungen einen Einblick in den Reaktionsmechanismus geben sollen. Genauere Angaben über die betreffenden Messungen finden sich in der Dissertation von J. W. Breitenbach[1]).

2. Durchführung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial wurde Kahlbaumsches Inden mehrmals im Stickstoffstrome destilliert; das schliesslich verwendete Produkt zeigte ein Siedeintervall von 0·3° und besass einen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1{\cdot}5764$. Für die Versuche in Lösung wurde reinstes Kahlbaumsches Toluol verwendet und ebenfalls im Stickstoffstrome destilliert.

a) Polymerisation in flüssiger Phase.

Die Untersuchungen wurden damit begonnen, dass gereinigtes Inden zuerst unter Luft und später unter CO_2 in gewöhnliche Glaseprouvetten, die vorher mit Wasserdampf gereinigt worden waren, eingeschmolzen und in Ölthermostaten gebracht wurde. Der Gehalt an Polymerem wurde durch Destillation sowie durch Messung des Brechungsindex bestimmt[2]).

Die so durchgeführten Versuche ergaben jedoch stark gelb bis braun gefärbte Produkte und liessen sich schlecht oder gar nicht reproduzieren. Erst als reinstes Inden im Hochvakuum in vorher mit alkoholischer Salzsäure gereinigte Gefässe aus Jenaer Glas eingeschmolzen wurde, erhielten wir fast farblose Polymerisate und völlig reproduzierbare Messergebnisse. Eine Bildung von Truxen konnte bei diesen Versuchen nicht nachgewiesen werden.

b) Polymerisation in Lösung.

Lösungen von Inden in Toluol wurden im Hochvakuum auf die Reaktionsgefässe aus Jenaer Glas verteilt und diese abgeschmolzen. Die weitere Behandlung erfolgte auf die gewohnte Art.

3. Messergebnisse.

a) Polymerisation ohne Lösungsmittel.

Fig. 2 enthält die unter CO_2 bei 142° und 176° erhaltenen Messergebnisse. In Fig. 3, Fig. 4 und Fig. 5 sind die Resultate der im Hochvakuum bei 120° bzw. 170° und 188° ausgeführten Versuche enthalten, die sich durch besonders gute Reproduzierbarkeit auszeichnen.

[1]) Breitenbach, J. W., Diss. Wien 1936. [2]) Vgl. Mark, H. und Raff, R., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 275 bis 291.

Da die Bestimmung des gebildeten Polymeren zum Teil durch Messung des Brechungskoeffizienten erfolgte, sei in Fig. 6 die betreffende Eichkurve wiedergegeben.

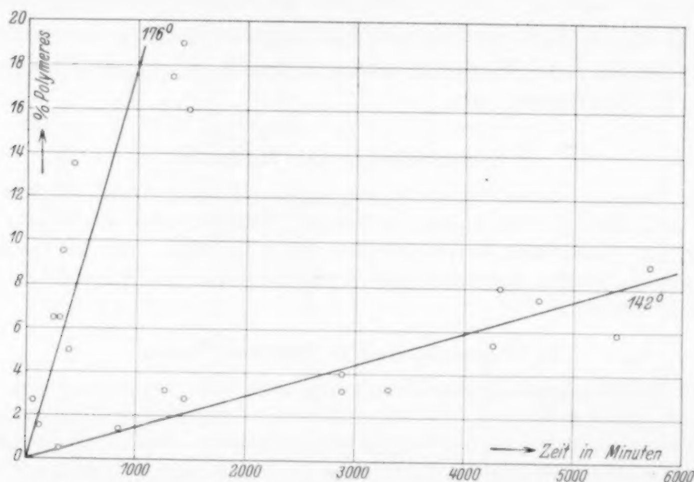


Fig. 2. Thermische Polymerisation des reinen Indens unter Kohlendioxyd bei 176° und 142° C.

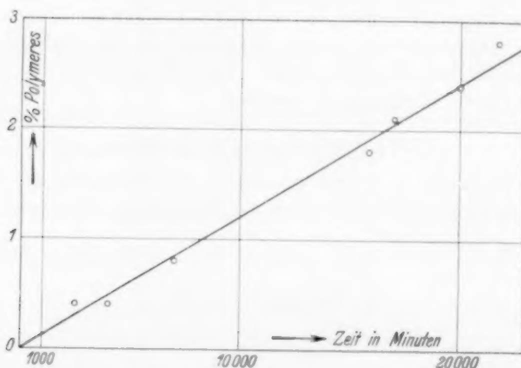


Fig. 3. Thermische Polymerisation des reinen Indens im Hochvakuum bei 120° C.

b) Polymerisation in Lösung.

Da im Zustande der verdünnten Lösung die Verhältnisse hinsichtlich der Zahl der Zusammenstösse, die ein reagierendes Molekül in der Sekunde erleidet, besser bekannt sind, und da in solchen

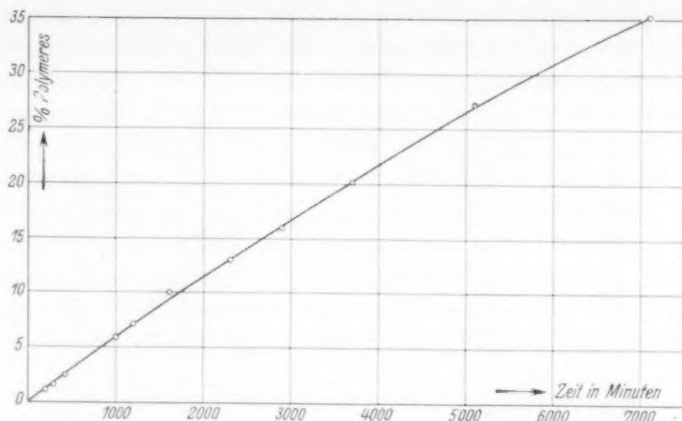


Fig. 4. Thermische Polymerisation des reinen Indens bei 170° C (im Hochvakuum eingeschmolzen).

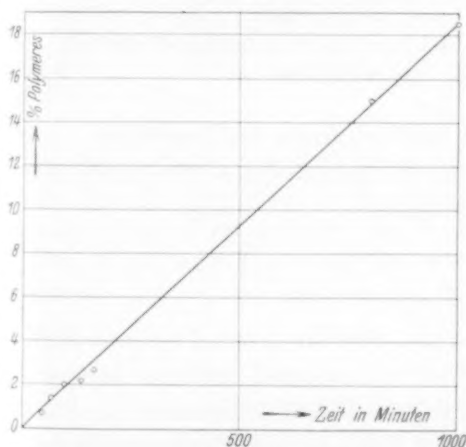


Fig. 5. Thermische Polymerisation des reinen Indens bei 188° C (im Hochvakuum eingeschmolzen).

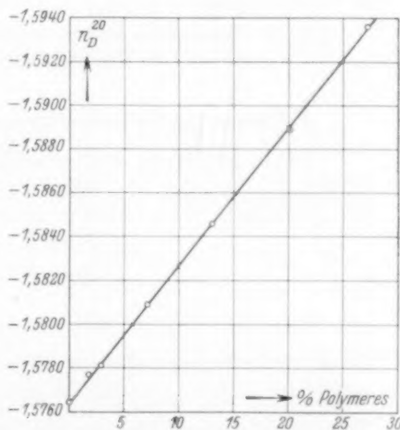


Fig. 6. Refraktion von Inden—Polyinden-Gemischen.

Lösungen die Viscosität im Laufe der Reaktion nicht wesentlich zunimmt, wurde die Polymerisationsgeschwindigkeit des Indens auch in verdünnter Lösung untersucht; Schlüsse über die Kinetik des Vorganges sollen vorwiegend aus diesen Messungen gezogen werden.

Die Messergebnisse dieser Versuche, die an halb- und einmolaren Lösungen von Inden in Toluol bei 200° durchgeführt wurden, sind in Fig. 7 wiedergegeben.

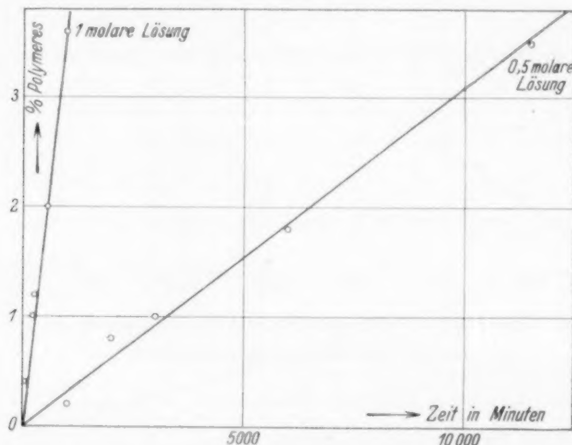


Fig. 7. Thermische Polymerisation des Indens in Toluollösung bei 200° C (im Hochvakuum eingeschmolzen).

4. Theoretische Bemerkungen und Diskussion der Ergebnisse.

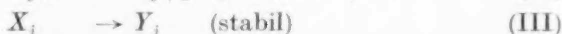
Die thermische Polymerisation des Indens wollen wir durch das Zusammenwirken von drei Teilprozessen:



$$X + X \rightarrow X_2 \qquad \text{(I)}$$

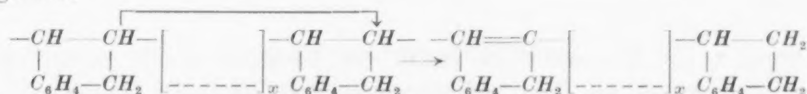


$$X_j + X \rightarrow X_{j+1} \quad (j = 2, 3 \cdots) \qquad \text{(II)}$$



$$X_j \rightarrow Y_j \quad \text{(stabil)} \qquad \text{(III)}$$

darzustellen versuchen; (I) stellt die Keimbildung, (II) das Kettenwachstum und (III) den Kettenabbruch durch Isomerisation dar. Es hat auf die Schreibweise (II) keinen Einfluss, dass das Fortwachsen der Ketten an beiden Kettenenden erfolgt. Die Isomerisationsreaktion (III) erfolgt durch Wanderung eines Wasserstoffatomes gemäss



Je rascher (III) im Vergleich zu (II) erfolgt, desto kürzer fallen im Mittel die Kettenlängen j der Y_j aus.

Um zu einer Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeiten zu gelangen, können vor allem die in Fig. 7 dargestellten Kurven herangezogen werden und auf deren Verlauf nun die Ergebnisse der Untersuchungen über Polymerisationsreaktionen angewendet werden, die der eine von uns[1]) kürzlich veröffentlicht hat. Der polymerisierte Substanzbruchteil möge ebenso wie dort mit S und die Zeit mit t bezeichnet werden. Im Einklang mit der II. Mitteilung sei auch angenommen, dass die Reaktionskonstante von (II) durch besondere Wahl des Zeitmasstabes zu Eins gemacht worden ist. Ferner sei wieder a die Reaktionskonstante von (I), b diejenige von (III). Nach den in der II. Mitteilung entwickelten Anschauungen beginnt jede

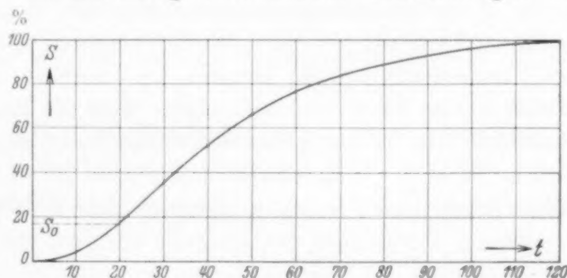


Fig. 8.

S-t-Kurve mit einer Induktionsperiode, d. h., mit einem Abschnitt, in dem die Steigung dS/dt geringer ist und allmählich zu einem stationären Wert ansteigt, der für $S = S_0$ erreicht sein möge (Fig. 8). Für S_0 gilt nach Gleichung (35) der II. Mitteilung

$$S_0 = 2a/b^2, \qquad b = \sqrt{2a/S_0}. \tag{1}$$

Bei den S-t-Kurven, die sich aus unseren Messungen und auch aus denen von Whitby und Katz ergeben (vgl. Fig. 1 bis 5 und besonders Fig. 7), ist jedoch eine Induktionsperiode überhaupt nicht erkennbar, so dass S_0 offenbar sehr klein ist. Wir dürfen jedenfalls annehmen:

$$S_0 \leq 1/500,$$

woraus

$$b \geq \sqrt{1000\,a} \tag{2}$$

folgt. Andererseits kann b nach den Molekulargewichtsbestimmungen von Whitby und Katz leicht abgeschätzt werden. Durch die Formel (36) der II. Mitteilung

$$z'_m = 2/b \tag{3}$$

[1]) Dostal, H., Über den Mechanismus der Polymerisationsreaktionen. II. Mitteilung: Mh. Chem. **67** (1935) 63. Im folgenden als II. Mitteilung zitiert.

wird nämlich eine Verbindung von b mit der anfangs auftretenden mittleren Kettenlänge z'_m hergestellt. Nach der von WHITBY und KATZ gegebenen Tabelle 2 (S. 1167) ist anfangs etwa

$$z'_m = 4, \tag{4}$$

wie man durch Division des polymeren Molekulargewichtes durch das monomere leicht findet. Nach (3) folgt $4 = 2/b$, also $\boldsymbol{b = 1/2}$, und mit (2) weiter

$$1/2 \geqq \sqrt{1000\,a}, \qquad \boldsymbol{a \leqq 1/4000}.$$

Die Grösse a bezeichnet die Reaktionskonstante der Keimbildung, nachdem diejenige des Kettenwachstums zu Eins gemacht worden ist, allgemein also das Verhältnis der beiden Reaktionskonstanten. Tatsächlich ist es bei Polymerisationsprozessen die Regel, dass a weit kleiner als 10^{-3} ist, wie im Falle des Styrols auch von H. MARK und R. RAFF[1]) festgestellt werden konnte. In Umkehrung der eben gegebenen Betrachtung kann man also sagen, dass die Kombination dieser Tatsache mit der starken Abbruchreaktion nach der Formel (1)

$$S_0 = 2a/b^2$$

das Fehlen einer erkennbaren Induktionsperiode ohne weiteres erklärt.

In der weiteren Verfolgung der Aufgabe der Interpretation der bei Inden beobachteten S-t-Kurven wollen wir die Frage nach der mittleren Kettenlänge untersuchen.

Es möge ein allgemeines Zeitmass benutzt werden, so dass die Reaktionskonstante von (II) nicht mehr Eins sein muss. Die Reaktionskonstanten von (I), (II), (III) mögen jetzt mit k_1, k_2 und k_3 bezeichnet werden, so dass z. B. $b = k_3/k_2$ wird. Nach einer Formel auf S. 68 der II. Mitteilung wird der Mittelwert der Kettenlänge zu Beginn des Prozesses durch

$$z_m = 1/b = k_2/k_3 \tag{4a}$$

dargestellt. Das in (4a) auftretende z_m ist mit dem in (4) auftretenden z'_m natürlich nicht identisch; vielmehr gilt $z_m = z'_m/2$. Es handelt sich um zwei verschiedene Arten der Mittelwertbildung, wie aus S. 78 der II. Mitteilung deutlich hervorgeht.

Später muss die Kettenlänge kleiner werden, da sie der Wachstumsgeschwindigkeit proportional ist, diese aber proportional der vorhandenen Menge monomeren Indens abnimmt. Da die letztgenannte durch $(1-S)$ dargestellt wird, wenn die Anfangsmenge gleich Eins gesetzt wird, folgt

$$z_m = (1-S) \cdot k_2/k_3. \tag{5}$$

---

[1]) MARK, H. und RAFF, R., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 275 bis 291.

Nun kann ein Ansatz für den Verlauf der Polymerisation gemacht werden. Da man annehmen kann, dass die mittlere Wachstumsdauer eines individuellen Kettenmolekels (die Zeit zwischen Keimbildung und Isomerisierung) vernachlässigbar klein ist, darf gesetzt werden

$$dS/dt = [k_1(1-S)^2] \cdot z_m, \tag{5a}$$

worin sich der erste Faktor auf die Keimbildung, der zweite auf das Kettenwachstum bezieht. Mit (5) folgt hieraus

$$dS/dt = (k_1 \cdot k_2/k_3) \cdot (1-S)^3$$

oder mit der Abkürzung

$$k_1 \cdot k_2/k_3 = k \tag{5b}$$

$$dS/dt = k(1-S)^3. \tag{6}$$

Die Lösung hiervon mit der Anfangsbedingung $S=0$ lautet:

$$S = 1-(1+2\,kt)^{-1/2}. \tag{7}$$

Bei der in Fig. 7 dargestellten Polymerisation von Inden in Toluol in halbmolarer Lösung hatten wir z. B. $S = 0{\cdot}02$ für $t = 6500$ Minuten, woraus nach (7)

$$k = 1{\cdot}85 \cdot 10^{-4} \text{ (für } t \text{ in Stunden)} \tag{8}$$

gefunden wird. Die Kurve mit diesem k ist in Fig. 9 dargestellt und die Messungsergebnisse der genannten Versuchsreihe zum Vergleiche als Kreise eingezeichnet.

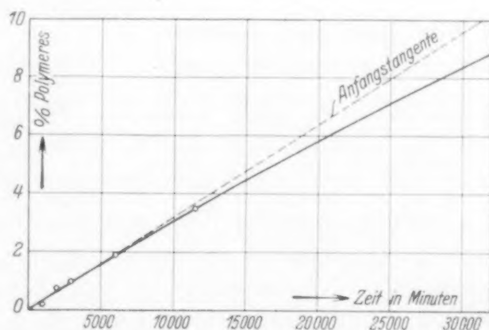


Fig. 9.

Es sei bemerkt, dass die eben hergeleitete zeitliche Abnahme von z_m den Messungen von Whitby und Katz widerspricht, die in ihrer Tabelle 2 das mittlere Molekulargewicht des Polymerisates (in das alle z_m von $t=0$ an eingehen) mit der Zeit langsam ansteigend angeben. Zur Erklärung dieses experimentellen Befundes kommt

am ehesten ein zusätzlicher katalytischer Kettenabbruch in Betracht, der durch Verbrauch des „Katalysators“ im Laufe der Zeit zurücktritt. Dadurch würde der abnehmenden Wachstumsgeschwindigkeit eine abnehmende Stabilisationsgeschwindigkeit als Kompensation gegenübertreten. Der Ansatz (4) wäre auf Grund dieser Bemerkung etwas abzuändern (etwa zu $z'_m = 8$), da bei unseren Messungen wohl reinere Versuchsbedingungen vorliegen dürften. Die aus (4) gezogenen Folgerungen werden hiervon nicht berührt[1]). Mit $z'_m = 8$ wird

$$z_m = k_2/k_3 = 4. \qquad (9)$$

Mit (5b) folgt daraus weiter $k_1 = k/4$, also nach (8)

$$k_1 = 0{\cdot}46 \cdot 10^{-4} \text{ (für } t \text{ in Stunden).}$$

Wenn man an Stelle von k_1 eine gewöhnliche (auf Mol pro Liter bezogene) Reaktionskonstante K_1 einführt, ergibt sich $K_1 = k_1/g$, worin g die Zahl der Mole Inden in 1 Liter der Ausgangslösung bezeichnet und (im betrachteten Falle der Fig. 7) $g = 0{\cdot}5$ beträgt. Daraus folgt

$$\mathbf{K_1 = 0{\cdot}92 \cdot 10^{-4}} \text{ (für } t \text{ in Stunden).} \qquad (10)$$

Für die Bestimmung des sterischen Faktors ist noch die Umrechnung auf Kubikzentimeter und Sekunden erforderlich. Diese Umrechnung ergibt

$$K_1 = 2{\cdot}6 \cdot 10^{-5} \text{ (für cm}^3 \text{ und sec).}$$

Mit diesem Wert kann man ansetzen

$$K_1 = e^{-\varepsilon_1/RT} \cdot Z_1 \cdot \sigma_1, \qquad (11)$$

worin der Stosszahlfaktor Z_1 nach bekannten Formeln durch $Z_1 = 4\sqrt{\pi} \cdot N \cdot d^2 \sqrt{kT/m}$ auszudrücken ist (N = Loschmidtsche Zahl; d, m = Durchmesser und Masse eines Monoindenmoleküls).

Die Grösse ε_1 kann in bekannter Weise aus dem Temperaturgang der Polymerisationsgeschwindigkeit bestimmt werden. Es ist zwar, da die Induktionsperiode nicht zugänglich ist, nicht k_1 allein, sondern nur die kombinierte Reaktionskonstante $k = k_1 \cdot k_2/k_3$ bestimmbar. Dieses k enthält den Energiefaktor $e^{-(\varepsilon_1+\varepsilon_2-\varepsilon_3)/RT}$, aus dessen Temperaturabhängigkeit nicht ε_1, sondern bloss der aus den Aktivierungsenergien der drei Teilreaktionen zusammengesetzte Ausdruck

[1]) Whitby und Katz hatten Inden in Substanz polymerisiert, während bei der eben betrachteten Versuchsreihe eine halbmolare Lösung von Inden in Toluol vorlag. Dies hat auf den Ansatz (9) sicherlich einen gewissen Einfluss, der jedoch nicht gross sein kann.

$\eta = \varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_3)$ bestimmt werden kann. Man findet aus unseren Messungen $\eta = 20000$ cal.

Mit Rücksicht auf die freie Valenz des einen Teilnehmers bei der Anlagerung eines Kettengliedes muss ε_2 klein sein (< 5000 cal), und damit wenigstens grössenordnungsmässig (9) erfüllt ist, muss ε_3 ebenfalls klein sein. Somit kann $(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)$ neben ε_1 vernachlässigt werden, so dass sich ergibt

$$\varepsilon_1 \doteq \eta \doteq \mathbf{20000\ cal}.$$

Mit diesem Werte findet man aus (11)

$$\sigma_1 = 5 \cdot 10^{-10}.$$

Eine analoge Bestimmung der Reaktionskonstanten von Wachstums- und Abbruchsreaktion kann deswegen nicht ausgeführt werden, weil die Induktionsperiode, in der die erste von der zweiten getrennt zur Geltung kommt, bei Inden infolge Kleinheit nicht zugänglich ist. Für das Verhältnis der beiden Konstanten ist (9) massgebend.

Der Umstand, dass die katalytische Polymerisation des Indens, wenn sie bei tiefer Temperatur erfolgt, zu höheren Polymerisationsgraden führt, lässt sich auch nach Gleichung $z_m = 1/b = k_2/k_3$ erwarten, da die Isomerisation bei tieferen Temperaturen langsamer verläuft, während die Wachstumsreaktion (II), die eine geringere Aktivierungsenergie erfordert, nach bekannten Formeln weniger temperaturabhängig sein dürfte.

Es sei gestattet, in diesem Zusammenhange auf eine kürzlich erschienene Arbeit von G. V. Schulz[1]) einzugehen, die das Verhältnis von Wachstums- und Abbruchsreaktion, das von uns mit b bezeichnet wird, zum Angelpunkt der kinetischen Betrachtungen macht; die Konstante der Keimbildung ist nach Schulz gänzlich bedeutungslos für die Zusammensetzung des Produktes. Diese Zusammensetzung sei zeitlich konstant und nur von b abhängig. Hierzu ist zu bemerken, dass es, wie Schulz auch ausdrücklich sagt, auf das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Wachstums- und Abbruchsreaktion ankommt; in die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion geht aber die jeweils noch vorhandene Menge $(1-S)$ der Grundsubstanz ein. Dadurch entsteht die bereits diskutierte Zeitabhängigkeit. Wenn dagegen z. B. Staudinger bei der Polymerisation von Styrol zeitliche Konstanz der mittleren Kettenlänge findet,

[1]) Schulz, G. V., Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 379.

dürfte, wie vorhin bezüglich WHITBY und KATZ ausgeführt, Kompensation durch einen katalytischen Kettenabbruch vorliegen, wobei auch das eigene Monomere als Katalysator in Betracht kommt. Gegenüber der Behauptung, dass die Bedeutung der Abbruchreaktion für das Polymerisationsproblem von uns niemals erwähnt worden sei, möge darauf hingewiesen werden, dass bereits von DOSTAL und MARK auf der FARADAY-Tagung in Cambridge 1935[1]) nachdrücklich auf die Abbruchreaktion hingewiesen worden ist.

Innerhalb des Polymerisates einer beschränkten Entstehungszeit, z. B. für den Beginn einer Polymerisation, sind die Hauptergebnisse von SCHULZ richtig, sofern b nicht zu klein ist. Im Rahmen ihrer Gültigkeit stimmen sie mit den bereits früher in der II. Mitteilung (S. 77 f.) publizierten Ergebnissen überein.

Es kann nämlich bewiesen werden, dass der Ausdruck α^P (wobei $P =$ Polymerisationsgrad) von SCHULZ mit dem Ausdrucke e^{-bz} der II. Mitteilung übereinstimmt. Der Polymerisationsgrad wird nämlich, obgleich sonst mit n bezeichnet, an jener Stelle der II. Mitteilung durch z dargestellt. Unser b ist ferner mit dem Verhältnis $\varkappa = v_c/v_b$ identisch. Gleichung (5b) der genannten Arbeit $1-\varkappa=\alpha$ kann auch in der Form $e^{-\varkappa}=\alpha$ geschrieben werden, da $(1-\varkappa)$ die erste Partialsumme der Reihenentwicklung $e^{-\varkappa}$ ist und daher durch $e^{-\varkappa}$ ersetzt werden darf, wenn $\varkappa$ nur einigermassen klein gegen Eins ist. Jetzt folgt ohne weiteres $\alpha^P = e^{-\varkappa P} = e^{-bz}$ Die Gleichung (25a) von SCHULZ: $\varkappa = 1/P$ ist mit der Gleichung: $z_m = 1/b$ von S. 78 der II. Mitteilung identisch, da laut Zeugnis seiner Gleichung (23) z_m und sein P denselben Mittelwert darstellen.

Es sei bei dieser Gelegenheit auch noch kurz einer Arbeit von W. CHALMERS[2]) gedacht, die das Polymerisationsproblem bereits 1934 mit demselben Ansatz wie DOSTAL und MARK in Angriff nimmt, aber an einem Rechenfehler scheitert. CHALMERS gelangt nämlich zu Ausdrücken nach Art des folgenden

$$e^{-\frac{1}{2}\int f(z)\,dz}\int f(z)\int [f(z)]^2\, e^{\frac{1}{2}\int f(z)\,dz}\,(dz)^2. \tag{12}$$

Hierbei liegen unbestimmte Integrale vor; es ist nämlich gemeint

$$e^{-\frac{1}{2}\int f(z)\,dz}\int_0^z f(z)\Big[\int_0^z [f(z)]^2\, e^{\frac{1}{2}\int f(z)\,dz}\,dz\Big]\,dz,$$

wobei der Nachdruck auf die obere Grenze z in $\int_0^z$ zu legen ist (denn das unbestimmte Integral $\int \cdots dz$ kann auch durch $\int_0^z \cdots dz + \text{const}$ dargestellt werden). Die Fortsetzung der Rechnung bei CHALMERS erfolgt jedoch derart, dass überall bestimmte

[1]) DOSTAL, H. und MARK, H., Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 54.

[2]) CHALMERS, W., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 912.

Integrale angenommen und zur Berechnung der Schlussverteilung konsequent die Integrationsgrenzen 0 und ∞ eingesetzt werden. So erhält CHALMERS z. B. aus (12)

$$e^{-\frac{1}{2}\int_0^\infty f(z)\,dz} \int_0^\infty f(z) \int_0^\infty [f(z)]^2 e^{\frac{1}{2}\int_0^\infty f(z)\,dz} (dz)^2;$$

dies wird als Doppelintegral aufgefasst und nach Wegkürzen der beiden Exponentiellen als Produkt $\left(\int_0^\infty f(z)\,dz\right)\left(\int_0^\infty [f(z)]^2\,dz\right)$ ausgewertet. Es liegt also eine Verwechslung von unbestimmtem und bestimmtem Integral vor. Die richtige Weiterbehandlung der Ansätze hätte direkt zu den Formeln von DOSTAL und MARK geführt.

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H. MARK für seine liebenswürdige Unterstützung in Rat und Tat unseren ergebensten Dank aussprechen.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

Die Kristallstruktur von Radiumfluorid.

Von

Gustav E. R. Schulze.

(Eingegangen am 28. 3. 36.)

RaF_2 kristallisiert im Flussspatgitter (C1-Typ) mit einer Gitterkonstanten von $a = 6{\cdot}368$ Å (Dichte $d = 6{\cdot}75$); als Ionenradius des Ra^{2+} ergibt sich daraus für [6]-er-Koordination $r = 1{\cdot}52$ Å.

Untersuchungen über das kristallchemische Verhalten von radioaktiven Elementen liegen bisher nur für die langlebigsten Elemente Thorium und Uran vor. Über die Kristallchemie des Radiums ist man inofern unterrichtet, als die lückenlose Mischbarkeit von Radium- und Bariumsalzen auf die Isomorphie der entsprechenden Radium- und Bariumverbindungen schliessen lässt. Im Falle von $RaBr_2 \cdot 2\,H_2O - BaBr_2 \cdot 2\,H_2O$ ist die Isomorphie durch kristallographische Untersuchungen von F. Rinne[1]) bestätigt worden.

Im folgenden soll über die röntgenographische Strukturuntersuchung von RaF_2 berichtet werden, die zur Ermittelung des Ionenradius von Ra^{2+} angestellt wurde. Radiumfluorid schien deshalb besonders geeignet, weil hier ein einfaches Kristallgitter, das des Flussspats, zu erwarten war. Es gehört zu den Gittern mit ganz überwiegend heteropolarer Bindung, wie z. B. auch das $NaCl$- und das $CsCl$-Gitter, so dass nach V. M. Goldschmidt diese Gitter kommensurabel sind, d. h. die in ihnen gefundenen Partikelabstände sind (unter Berücksichtigung der Koordinationszahl) unmittelbar vergleichbar.

Die Darstellung des Radiumfluorids hatte liebenswürdigerweise Herr Dozent Dr. O. Erbacher übernommen. Er ging von einem früher von ihm benutzten Radiumbromidpräparat aus, dessen Ba-Gehalt er zu 1% ermittelt hatte[2]). Aus der wässerigen Lösung des Bromides wurde das Radium mit Ammoncarbonat gefällt und die Ammonsalze durch häufiges Dekantieren mit Wasser entfernt. Dann wurde das Radiumcarbonat in einem Platintiegel mit Flussäure abgeraucht, und das entstandene Radiumfluorid bei 150° 3 Stunden lang im Trockenschrank getrocknet.

[1]) Rinne, F., Centralbl. f. Min. **1903**, 134. [2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 143.

Zur Kristallstrukturbestimmung wurden Pulveraufnahmen nach DEBYE-SCHERRER hergestellt. Da von den Folgeprodukten des Radiums sehr intensive γ-Strahlung ausgesandt wird, erhält man Aufnahmen ohne störend grosse Allgemeinschwärzung nur kurze Zeit (einige Stunden) nach der Herstellung des Präparates[1]). Die Belichtungszeit betrug 1 Stunde bei 30 kV und 20 mA; es wurde $Cu K_\alpha$-Strahlung verwandt. Die Kamera hatte einen Durchmesser von 57·3 mm. Das RaF_2-Pulver befand sich in einer Lithiumglaskapillare von 0·5 mm Dicke. Die Zahlen über Ausmessung und Auswertung einer Aufnahme mit Silber als Eichstoff sind in üblicher Weise in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle der Glanzwinkel von RaF_2
(mit *Ag* als Eichstoff).

Nr.	Intensität	2φ beob. (Mittel) in Grad	2φ korr. in Grad	$\sin^2\varphi = (\lambda^2/4a^2)\cdot\Sigma h^2$	$h\,k\,l$
1	st	25·0	24·2	0·04394 = 0·01465 · 3	1 1 1
2	s	28·75	28·0	0·05853 = 0·01463 · 4	2 0 0
3 *Ag*	m	38·9			
4 *	st	40·8	40·0	0·11698 = 0·01462 · 8	2 2 0
5 *Ag*	s	45·17			
6 *	st	48·13	47·3	0·16092 = 0·01463 · 11	3 1 1
7 ?	ss	50·3	49·5	0·17528 = 0·01461 · 12	2 2 2
8 ?	m	58·6	57·8	0·23356 = 0·01460 · 16	4 0 0
9	s	64·33	63·5	0·27690 = 0·01457 · 19	3 3 1
10 ? *Ag*	s	65·27			
11 *	s	66·3	65·5	0·29265 = 0·01463 · 20	4 2 0
12 *	m	73·53	72·7	0·35131 = 0·01464 · 24	4 2 2
13 *K*	st	78·4			3 3 3
14 *Ag*	ss	82·4			
15 ?	ss	87·2	86·4	0·46860 = 0·01464 · 32	4 4 0
16 *	m	92·2	91·4	0·51222 = 0·01463 · 35	5 3 1
17 ?	ss	93·95	93·1	0·52764 = 0·01464 · 36	6 0 0
18 ? *Ag*	ss	98·6			
19 ?	s	100·65	99·8	0·58510 = 0·01463 · 40	6 2 0
20 ?	ss	105·7	104·9	0·62857 = 0·01462 · 43	5 3 3
21 ?	ss	107·55	106·7	0·64368 = 0·01463 · 44	6 2 2
22 *Ag*	m	111·5			
23 *Ag*	m	115·9			
24 *	m	120·1	119·3	0·74469 = 0·01460 · 51	7 1 1
25 ?	ss	122·0	121·2	0·75901 = 0·01460 · 52	6 4 0

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}01461 \cdot (h^2 + k^2 + l^2),$$
$$a = 6{\cdot}366 \pm 0{\cdot}003 \text{ Å}.$$

Es bedeuten: *Ag* = Silber-Eichlinie. *K* = Linie wegen Koinzidenz zweier Reflexe nicht verwertbar. ? = Ausmessung nur unsicher. * = Linie ist zur endgültigen Berechnung der Gitterkonstanten herangezogen.

[1]) Während der Herstellung wurde dafür gesorgt, dass sich möglichst wenig aktiver Niederschlag im Präparat ansammelte.

Lage und relative Intensitäten der Reflexe zeigen, dass es sich, wie vermutet, um eine Flussspatstruktur (C1-Typ des „Strukturberichtes“) handelt. Die Tabelle bestätigt, dass sich die Sinusquadrate der Glanzwinkel in befriedigender Weise durch eine quadratische Form des kubischen Systems darstellen lassen, und dass nur Reflexe mit ungemischten Indices auftreten, das Translationsgitter also flächenzentriert ist. Der Mittelwert der Gitterkonstanten und die Fehlergrenzen wurden in üblicher Weise[1]) berechnet. Berücksichtigt man noch, dass das als Ausgangspräparat dienende Radium 1 % Barium enthält, das RaF_2 also etwa 1·1 % BaF_2, so ist die Gitterkonstante bei linearer Extrapolation des Zellvolumens (wie es in diesen kleinen Bereich sicher zulässig ist) noch um 2 Einheiten der dritten Dezimale zu erhöhen. Somit erhält man als wahrscheinlichsten Wert $a = 6{\cdot}368 \pm 0{\cdot}003$ Å. Aus dieser Zahl ergibt sich mit der Molekülzahl pro Zelle $z = 4$ als Dichte des Radiumfluorids $d = 6{\cdot}75$.

In der Flussspatstruktur besetzen bekanntlich die Kationen die Ecken und Flächenmitten eines Würfels, dessen Oktantenmitten die Zentren der Anionen sind. Infolgedessen ist der kürzeste Abstand Kation/Anion gleich einem Viertel der Raumdiagonalen der Elementarzelle. Im Falle des Radiumfluorids erhält man $d = 2{\cdot}757$ Å. Danach hat das Ra^{2+} im RaF_2 einen Radius von 1·43 Å. Um den Wert des Ionenradius für [6]-er Koordination, wie er im allgemeinen angegeben wird, zu erhalten, ist noch die Veränderung der Radien mit der Koordinationszahl[2]) zu berücksichtigen. Dann ergibt sich als Ionenradius des 2-wertig positiven Radiums in [6]-er Koordination $r = 1{\cdot}52$ Å.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums und die Bereitstellung einer Röntgenapparatur sehr zu danken.

Diese Untersuchung wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, ausgeführt; seinem Direktor, Herrn Prof. Dr. O. Hahn, möchte ich für die Ermöglichung ihrer Durchführung auch hier ergebenst danken. Für die Darstellung des Präparates schulde ich Herrn Dozenten Dr. O. Erbacher grössten Dank.

[1]) Vgl. z. B.: Broch, E., Z. physik. Chem. (A) **127** (1927) 446.

[2]) Vgl. z. B.: Goldschmidt, V. M., Geochemische Verteilungsgesetze **6** (1926).

Rotation von Anionenpolyedern in kubischen Kristallgittern.

II. Die Borfluoride.

Von

Chr. Finbak und **O. Hassel.**

(Eingegangen am 4. 4. 36.)

Die kubischen Hochtemperaturmodifikationen der Borfluoride von NH_4, K und Na werden diskutiert und gezeigt, dass jedenfalls in den zwei ersten eine Rotation der Anionen analog derjenigen der entsprechenden Perchlorate angenommen werden muss. Es wird der Übergang des rhombischen Gitters in das kubische an Einkristallen experimentell verfolgt. In Anschluss an allgemeine Betrachtungen über Rotation von Anionen wird auf die Bedeutung der Resonanz zwischen dieser Rotation und den gerichteten Oszillationen der Kationen hingewiesen.

In der vorigen Mitteilung wurden die Hochtemperaturmodifikationen der Alkaliperchlorate behandelt und an Hand eines besonderen Rotationsmodelles der ClO_4-Gruppen gezeigt, dass die Reihenfolge der beobachteten Intensitäten der Röntgeninterferenzen sich mittels einer solchen Rotation der Anionen wiedergeben lässt.

Am Schluss der Arbeit wurde erwähnt, dass auch die Hochtemperaturformen der Alkaliborfluoride kubische DEBYE-Diagramme gaben, die nur unter Annahme einer Rotation der Anionentetraeder zu erklären sind. Während im Falle des Kalium- und Ammoniumsalzes bei Temperaturen wenig oberhalb der von D. VORLÄNDER, J. HOLLATZ und J. FISCHER[1]) angegebenen Umwandlungspunkte DEBYE-Diagramme erhalten wurden, die tatsächlich mit kubischer Symmetrie vereinbar waren, erhielten wir im Falle des Natriumsalzes bei 250° C Diagramme, die zwar von den bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen verschieden sind, jedoch nicht kubisch indiziert werden konnten. Diagramme bei 380° bis 400° zeigen, dass hier eine neue Umwandlung stattgefunden hat, wahrscheinlich in eine kubische Modifikation, die mit den Hochtemperaturformen der Kalium- und Ammoniumsalze übereinstimmt[2]).

[1]) VORLÄNDER, D., HOLLATZ, J. und FISCHER, J., Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 535. [2]) Beim Trocknen gallertartigen KBF_4 bei 100° geben L. BRUGNATELLI und C. MONTEMARTINI (Gazz. chim. Ital. **24**, I (1894) 478) an, kubische Kristalle erhalten zu haben. D. VORLÄNDER, J. HOLLATZ und J. FISCHER (loc. cit.) machen darauf aufmerksam, dass das nur aus Wasser umkristallisierte KBF_4 kaum

Die Rotation der BF_4-Ionen wurde von der gleichen Art angenommen wie im Falle der ClO_4-Ionen und die Rechnung somit genau in derselben Weise ausgeführt[1]).

Die Lagen der Metallatome sind also:

$$\tfrac{1}{2}\,0\,0,\; 0\,\tfrac{1}{2}\,0,\; 0\,0\,\tfrac{1}{2},\; \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}$$

diejenigen der B-Atome:

$$0\,0\,0,\; \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0,\; \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{2},\; 0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}.$$

Die Intensitäten wurden sonst nach der Formel berechnet:

$$I = H\frac{1+\cos^2 2\vartheta}{\sin^2\vartheta\cos\vartheta}S^2_{hkl}.$$

Der Strukturfaktor S_{hkl} ist gleich

$$4\,F_{Me}e^{\pi i(h+k+l)} + 4\,F_B + F_F[32/5\,(\cos 2\pi hv\cdot\cos 2\pi kv\cdot\cos 2\pi lv) + 16/5\,(\cos 2\pi hu\cdot\cos 2\pi ku + \cos 2\pi hu\cdot\cos 2\pi lu + \cos 2\pi ku\cdot\cos 2\pi lu)],$$

wo $u = 1{\cdot}48/a\sqrt{2}, \quad v = 1{\cdot}48/a\sqrt{3}$.

Der Abstand B—F wurde in den Tabellen 1 und 2 gleich 1·48 Å angenommen, kann jedoch zwanglos bis 1·45 herab angenommen werden.

Der Häufigkeitsfaktor muss natürlich der höchste mit der vorhandenen Schwerpunktssymmetrie verträgliche sein (T_d^2).

Wie aus den Tabellen 1 und 2 ersichtlich, bekommt man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Intensitäten, die das Vertrauen zu der Voraussetzung bezüglich der Rotation verstärkt.

Tabelle 1. KBF_4 bei 300° C.
$a = 7{\cdot}26$ CuK_α-Strahlung. $\lambda = 1{\cdot}539$ Å. Kameradurchmesser 5·73 cm.

Ausmessung	Indizierung	Intensität	Intensität ber.
2·40	1 1 1	s.s.sch.	0·11
2·63	2 0 0	s.st.	106·5
3·72	2 2 0	st.	35·7
4·34	3 1 1	st. +	80·8
4·53	2 2 2	s.s.sch.	15·8
3·90	3 1 1 β	s.s.sch.	
5·76	3 3 1	s.sch.	12·1
5·91	4 2 0	s.sch.	8·1
6·52	4 2 2	s.sch.	18·5
6·97	5 1 1 + 3 3 3	s.sch.	11·1
	4 4 2 + 6 0 0		18·7

doppelbrechend ist. Wir haben in beiden Fällen fast isotropes Pulver bekommen; alle DEBYE-Diagramme waren jedoch völlig identisch mit denjenigen des rhombischen KBF_4.

[1]) Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 130.

Tabelle 2. NH_4BF_4 bei 260° C.
$a = 7·55$ CuK_α-Strahlung. $\lambda = 1·539$ Å. Kameradurchmesser 5·73 cm.

Ausmessung	Indizierung	Intensität	Intensität ber.
2·02	1 1 1	s.st.	26·5
2·39	2 0 0	s.st.	50·2
3·07	3 1 1 β	s.s.sch.	
3·94	3 1 1	st. +	33·6
3·34	2 2 0	st.	8·8
4·80	4 0 0	s.sch.	1·5
6·40	5 1 1 + 3 3 3	s.sch.	3·3
7·02	4 4 0	s.sch.	2·2
7·50	6 0 0 + 4 4 2	s.sch.	10·4
8·24	6 2 0	s.sch.	1·3
	2 2 2		5·3
	4 2 2		4·7
	4 2 0		0·2

Es ist bekannt, dass zwischen den Gitterperioden der rhombischen und kubischen Perchlorate einfache Beziehungen bestehen, dasselbe gilt nach unseren Untersuchungen von den rhombischen und kubischen Borfluoriden des Ammoniums und Kaliums. K. HERRMANN und W. ILGE[1]) haben dementsprechend eine Verschiebung der Metall- und Perchlorationen vorgeschlagen, die in einfacher Weise die rhombische in die kubische Modifikation überführt. So interessant ein solcher Vorschlag sein mag, bedarf er unbedingt einer experimentellen Nachprüfung, und wir haben zu diesem Zwecke Einzelkristalle von Perchloraten und Borfluoriden in einer Drehkamera längs einer kristallographischen Richtung eingestellt und Drehdiagramme zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei einer Temperatur oberhalb des Umwandlungspunktes aufgenommen. Die makroskopische Untersuchung hatte nämlich ergeben, dass Einzelkristalle nach Wiedererreichen der Ausgangstemperatur nicht völlig in Pulver zerfallen[2]), so dass zu hoffen war, dass der Kristall beim Übergang in die kubische Modifikation jedenfalls nur eine kleinere Zahl von Einzelkristallen liefert. Wir haben feststellen können, dass im Falle des $KClO_4$ sogar grosse Kristalle nach Rückwandlung anscheinend nahezu unverletzt waren, bei Betrachtung im polarisierten Licht jedoch ein Zerfallen in wenige Kristallstücke verschiedener Orientierung verrieten. Dementsprechend bekamen wir sowohl im Falle des $KClO_4$ wie des NH_4BF_4 bei der Aufnahme oberhalb des Umwandlungspunktes ein Drehdiagramm, welches ausgesprochene Schichtlinien zeigte.

[1]) HERRMANN, K. und ILGE, W., Z. Kristallogr. **75** (1930) 41. [2]) VORLÄNDER, D., HOLLATZ, H. und FISCHER, J., loc. cit.

Da das Gitter der kubischen Modifikation so einfach ist, gelingt es leicht, die Interferenzpunkte zu indizieren und damit eine Statistik der Orientierung der einzelnen kubischen Kristalle relativ zum rhombischen Mutterkristall aufzustellen. Dies ist für $KClO_4$ in Tabelle 3 geschehen, für NH_4BF_4 in Tabelle 4.

Tabelle 3. $KClO_4$. Rhombische Kristalle mit Drehachse [120] nach der Umwandlung. CuK_α-Strahlung. $\lambda = 1{\cdot}539$ Å.

	Stärkste Reflexe [1 0 0]	Schwache Reflexe [1 1 0]	Sehr schwache Reflexe [2 1 1]
Identitätsperiode . .	etwa 14·4 Å	etwa 11·3 Å	etwa 20 Å
Äquator	2 0 0 s.sch.		
	2 0 0 s.st.	2 0 0	1 1 1
	2 2 0 st.	2 2 0	3 1 1
	4 0 0 sch.	4 0 0	4 2 0
	4 2 0 sch.		
Erste Schichtlinie .	1 1 1 sch.		
Zweite Schichtlinie	2 2 0 st.	2 0 0	2 0 0
	2 2 2 sch.	3 1 1	
	4 2 0 s.sch.		
	4 2 2 s.s.sch.		

Tabelle 4. NH_4BF_4. Rhombische Kristalle mit Drehachse [010] nach der Umwandlung. CuK_α-Strahlung. $\lambda = 1{\cdot}539$ Å.

	Stärkste Reflexe [1 1 0]	Schwache Reflexe [1 0 0]	Sehr schwache Reflexe [2 1 1]
Identitätsperiode . .	etwa 5·3 Å	etwa 7·3 Å	etwa 20 Å
Äquator	2 0 0	2 0 0	1 1 1
	—	2 2 0	3 1 1 ?
	—	—	2 2 2
Erste Schichtlinie .	2 0 0	1 1 1 ?	
	2 2 0	3 1 1	
	3 1 1		
Zweite Schichtlinie	—	2 2 0	2 0 0
	—	2 2 2	1 1 1

Die rhombischen $KClO_4$-Kristalle hatten als Drehachse die Richtung [120] ($a = 8{\cdot}83$ Å, $b = 5{\cdot}63$ Å, $c = 7{\cdot}24$ Å)[1]) und somit die Periode 14·4 Å. Nach der Umwandlung war vorzugsweise die Richtung [100] (Periode 7·50 Å) der kubischen Kristalle in der Drehachse gelegen.

[1]) Gottfried, C. G. und Schusterius, C., Z. Kristallogr. **84** (1932) 65.

Im Falle des NH_4BF_4 war die rhombische b-Achse Drehachse ($a = 9{\cdot}06$ Å, $b = 5{\cdot}64$ Å, $c = 7{\cdot}23$ Å)[1]). Man erkennt, dass sowohl bei $KClO_4$ wie bei NH_4BF_4 der bevorzugte Übergang der von K. Herrmann und W. Ilge vorausgesagte ist.

Wir möchten in einer späteren Abhandlung ausführlich auf die Rotationsmöglichkeiten von Anionenpolyedern verschiedener Symmetrie zurückkommen. Vorläufig wollen wir uns mit einigen Bemerkungen begnügen. Betrachten wir etwa die sechs Kationen, die in den bisher besprochenen kubischen Perchloraten und Borfluoriden das rotierende Anion umgeben, so werden diese in der Ebene senkrecht zur Rotationsachse — also [100], [010] oder [001] — rhythmisch variierenden Impulsen ausgesetzt. Dementsprechend ist anzunehmen, dass die oszillatorische Wärmebewegung der Kationen in entsprechender Weise gerichtet, und dass die Resonanz zwischen dieser Oszillation und der Rotation der Anionen mehr oder weniger ausgesprochen sein wird. Eine solche gerichtete Oszillation müsste im Falle eines genügenden Streuvermögens der Kationen auch in den Intensitäten zum Ausdruck kommen[2]).

Die von F. C. Kracek, S. B. Hendricks und E. Posjnak[3]) angenommene räumlich freie Rotation der Nitrationen in den Erdalkalinitraten und im Bleinitrat erscheint uns sehr unwahrscheinlich, da wir keine nennenswerte Abänderung der Intensitäten in Diagrammen von $Ca(NO_3)_2$ zwischen $-80°$ C und $+300°$ C beobachten konnten. Dagegen finden wir es äusserst wahrscheinlich, dass der Übergang vieler Sulfate von zweiwertigen Metallen bei hohen Temperaturen in eine kubische Modifikation[4]) die Folge einsetzender Rotation der tetraedrischen Sulfationen ist. Was die Oktaederionen betrifft, so wurde bisher, soweit uns bekannt ist, kein Fall einer Rotation erwähnt. Wir sind aber nach näherer Untersuchung der schon bei Zimmertemperatur kubischen Salze KPF_6[5]), NH_4PF_6[5]) und $TlPF_6$ zu der Überzeugung gelangt, dass in diesen Salzen Rotation der Ionen PF_6^- stattfindet. Das Kaliumsalz erfährt nach unserer

[1]) Hoard, J. L. und Blair, V., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1985. [2]) Vielleicht ist die Tatsache, dass wir im Falle der kubischen Hochtemperaturform des $TlBF_4$ (bzw. $RbBF_4$) Abweichungen von gleichmässiger Intensität der (flächenzentrierten) Interferenzen beobachten, in dieser Weise zu erklären. [3]) Kracek, F. C., Hendricks, S. B. und Posjnak, E., Nature **128** (1931) 410. [4]) Vorländer, D. und Hempel, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 845. [5]) Seifert, H., Fortschr. Min. Krist. Petr. Berlin **15** (1931) 70.

Beobachtung bei $-15°$ eine Umwandlung in eine anisotrope Modifikation, deren DEBYE-Diagramm wir vorläufig nicht deuten konnten. Die Intensitäten der Diagramme von KFP_6 und NH_4PF_6 bei Zimmertemperatur lassen sich in der Tat auch hiermit in Einklang bringen. Die Annahme nichtrotierender oktaedrischer PF_6^--Ionen vermag dagegen nicht deren Intensitäten zufriedenstellend zu erklären[1]). Wir hoffen bald, nähere Einzelheiten über die Hexafluorophosphate mitteilen zu können.

Es ist uns eine angenehme Pflicht Herrn Ing. LEIF C. STRÖMME für seine äusserst wertvolle Hilfe bei der Ausführung der beschriebenen Versuche auch an dieser Stelle herzlich zu danken.

[1]) SEIFERT, H., Fortschr. Min. Krist. Petr. Berlin **15** (1931) 70.

Oslo, Chemisches Institut der Universität, Physikalisch-chemische Abteilung.
April 1936.

Die elektrische Leitfähigkeit der Oxyde des Kobalts und Eisens[1]).

(Mit einem Anhang über Rekristallisation von Zinkoxyd.)

Von

Carl Wagner und **Ernst Koch.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 4. 36.)

Die Leitfähigkeit der Oxydphasen CoO und FeO steigt bei 800° bis 1000° C mit wachsendem Sauerstoffdruck (Elektronendefektleitung). Die Leitfähigkeit der Oxydphasen Co_3O_4, Fe_3O_4 und Fe_2O_3 ist bei höherer Temperatur praktisch unabhängig vom Sauerstoffdruck. Die Leitfähigkeit von Co_3O_4 bei Zimmertemperatur ist von der Vorbehandlung abhängig, d. h. durch einen gewissen Sauerstoffüberschuss bedingt, der von der letzten Gleichgewichtseinstellung mit der Gasatmosphäre bestimmt wird. Hierfür kann gleichfalls eine Deutung auf Grund korpuskularer Bilder gegeben werden.

Zinkoxyd in Wasserstoffatmosphäre bei 450° C zeigt eine verstärkte Rekristallisation im Vergleich zur Sauerstoffatmosphäre. Hierfür sind Fehlordnungserscheinungen nicht massgebend, sondern die Möglichkeit des Massentransports über den Gasraum.

Im Anschluss an die früher entwickelte allgemeine Theorie der Fehlordnungserscheinungen polarer Verbindungen[2]) wird in der vorliegenden Arbeit über Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an Oxyden von Kobalt (CoO, Co_3O_4) und Eisen (FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3) und den Einfluss des Sauerstoffdruckes bei hohen Temperaturen berichtet.

Nach chemisch-analytischer Untersuchung können die genannten Oxyde erhebliche Sauerstoffmengen als Überschuss gegenüber der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung enthalten; nach röntgenographischen Untersuchungen ist es richtiger, ein Metalldefizit anzugeben, da bei Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung im Metallionenteilgitter die entsprechende Zahl von Leerstellen auftritt, während das Sauerstoffionenteilgitter voll besetzt ist[3]).

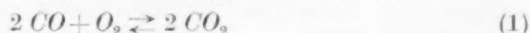
---

[1]) Dissertation der Schiller-Universität zu Jena, eingereicht bei der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät. [2]) Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 181. [3]) Literaturangaben für Kobaltoxyde: Le Blanc, M. und Möbius, E., Z. physik. Chem. (A) **142** (1929) 151. Literaturangaben für Eisenoxyde: Jette, E. R. und Foote, F., J. chem. Physics **1** (1933) 29. Hägg, G., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 95. Verwey, E. J. W., Z. Kristallogr. **91** (1935) 65.

Als Untersuchungsmaterial dienten durchoxydierte Metallfolien, in beiden Fällen kam Elektrolytblech zur Verwendung (Kobalt eigener Herstellung[1]), Eisen von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Bitterfeld).

Um bei den Widerstandsmessungen von dem Einfluss der Zuleitungswiderstände und etwaiger Übergangswiderstände unabhängig zu sein, wurden jeweils vor der Oxydation vier Drähte (Platin oder Gold) an den Ecken des rechteckigen Bleches mittels Punktschweissung befestigt, so dass Widerstandsmessungen nach der schon früher benutzten Abzweig-Kompensationsmethode[2]) vorgenommen werden konnten.

Sauerstoffdrucke zwischen 0·006 und 1 Atm. wurden durch Überleiten von Linde-Sauerstoff oder Luft eingestellt. Extrem kleine Drucke (10^{-10} bis 10^{-15} Atm. bei 1000° C) wurden durch ein CO_2-CO-Puffergemisch erhalten. Durch das Gleichgewicht:



$$2\,CO + O_2 \rightleftarrows 2\,CO_2 \qquad (1)$$

ist der Sauerstoffdruck p_{O_2} bestimmt zu:

$$p_{O_2} = K_p (p_{CO_2}/p_{CO})^2. \qquad (2)$$

Für die Gleichgewichtskonstante K_p als Funktion der Temperatur T wurde nach Angabe von R. W. Fenning und H. T. Tizard[3]) folgende Interpolationsformel benutzt:

$$\log K_p = -28\,600/T + 8{\cdot}46. \qquad (3)$$

Leitfähigkeit der Phase CoO.

Die Leitfähigkeit von CoO (vgl. Fig. 1) bei 1000° C ist im wesentlichen der vierten bis fünften Wurzel aus dem Sauerstoffdruck proportional. Die Phase CoO zeigt die gleichen Erscheinungen wie NiO, ist somit ein typisches Beispiel für Elektronendefektleitung. Die ungerade Elektronenzahl des Co^{2+}-Ions macht sich bei der Leitfähigkeit nicht wesentlich bemerkbar, so dass die korpuskulare Beschreibung, ausgehend von einzelnen Ionen mit definierten Elektronenzahlen und lokalisierbaren Elektronendefektstellen (Co^{3+}), eine sehr brauchbare Näherung darstellt[4]).

[1]) Niedergeschlagen auf einem $V\,2\,A$-Stahlblech. Vgl. Elssner, G., Galvanotechnik. Leipzig 1933. S. 130 und 407. [2]) v. Baumbach, H. H. und Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 199, (Fig. 1). [3]) Fenning, R. W. und Tizard, H. T., Proc. Roy. Soc. London (A) **115** (1927) 324. [4]) Vgl. hierzu v. Baumbach, H. H., Dünwald, H. und Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 226. Hund, F., Physik. Z. **36** (1935) 725.

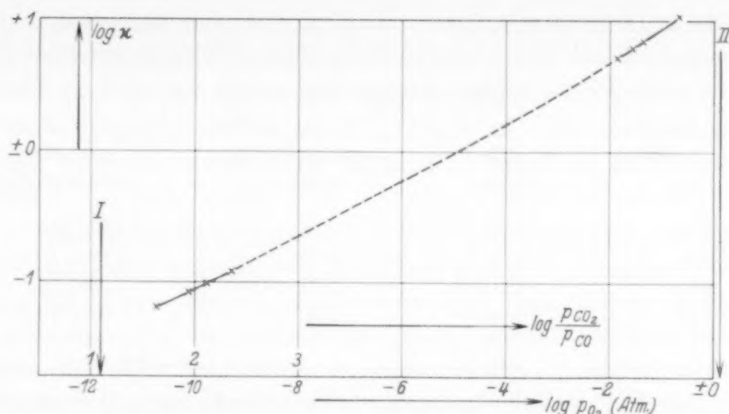


Fig. 1. Leitfähigkeitsisotherme für CoO bei 1000° C. Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ von CoO als Funktion des Sauerstoffdruckes p_{O_2} (Atm.) für 1000° C (Dimensionen des Präparates: 2 cm lang, 0·8 cm breit, $5 \cdot 10^{-3}$ cm dick). I. Untere Existenzgrenze von Kobaltoxyd (Gleichgewicht mit metallischem Kobalt[1])). II. Obere Existenzgrenze (Gleichgewicht mit der Phase Co_3O_4[2])). Leitfähigkeitsverhältnis $\varkappa(1000° C)/\varkappa(900° C) = 1{\cdot}5$ (p_{O_2} = const).

Leitfähigkeit der Phase Co_3O_4.

Die Leitfähigkeit der Phase Co_3O_4 bei 900° C ist praktisch unabhängig vom Sauerstoffdruck ($\simeq 260\ \mathrm{Ohm}^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$, Variation des Sauerstoffdruckes von 1 Atm. bis 0·21 Atm., Fehlergrenze der Widerstandsbestimmung ±1%). Die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur ist von der Vorbehandlung abhängig, d. h. durch einen gewissen Sauerstoffüberschuss bedingt, der von der letzten Gleichgewichtseinstellung mit der Gasphase abhängt (vgl. Tabelle 1, S. 442).

Es wurde nun noch versucht, gewichtsmässig die Änderung des Sauerstoffgehaltes bei 700° C festzustellen ($p_{O_2} = 1{\cdot}0$ Atm. gegenüber $p_{O_2} = 4{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$ Atm.). Die Abweichungen müssen aber entsprechend der Genauigkeit der Wägung kleiner als $4 \cdot 10^{-3}$ g-Atome Sauerstoff auf 1 Mol Co_3O_4 sein.

Zur Deutung der eigentümlichen Verhältnisse sei zunächst das allgemeine Bauprinzip des Co_3O_4-Gitters erwähnt. Dieses ist ein sogenanntes Spinellgitter, das bei einer grossen Reihe von Doppel-

[1]) Watanabe, M., Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **22** (1933) 892. Chem. Zbl. **1934**, I, 495. [2]) Watanabe, M., Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **20**, Nr. 404 bis 408. Bull. Inst. physic. chem. Res., Tokyo **12** (1933) 16. Chem. Zbl. **1933**, I, 3863. Le Blanc, M. und Möbius, E., loc. cit.

Tabelle 1. Die Leitfähigkeit von Co_3O_4 bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von der Vorbehandlung[1]) (w = Widerstand eines Präparates von 1·8 cm Länge, 0·6 cm Breite und $1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ cm Dicke).

Temperatur bei d. Vorbehandlung °C	p_{O_2} Atm.	$1/w$ bei der Vorbehandlungstemperatur	$1/w$ bei Zimmertemperatur (abgeschreckt)
900	1·0	0·142	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$
700	1·0	$3{\cdot}77 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$
700	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}76 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}69 \cdot 10^{-6}$
700	$4{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}61 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}21 \cdot 10^{-6}$

oxyden vorkommt. Bei ganzzahliger stöchiometrischer Zusammensetzung sind in der Elementarzelle 32 Sauerstoffionen, 16 dreiwertige Metallionen und 8 zweiwertige Metallionen enthalten. Bei der röntgenographischen Untersuchung von $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$ usw. haben T. W. F. BARTH und E. POSNJAK[2]) gefunden, dass die zweiwertigen und die dreiwertigen Metallionen strukturell verschiedenartige Plätze besetzen. Die zweiwertigen Metallionen haben jeweils vier Sauerstoffionen als nächste Nachbarn (Vierer-Koordination), die dreiwertigen Metallionen hingegen sechs Sauerstoffionen als nächste Nachbarn (Sechser-Koordination). Andererseits wurde bei $MgFe_2O_4$, $MgGa_2O_4$ u. a. eine teilweise regellose Verteilung der zwei- und dreiwertigen Metallionen auf die verschiedenartigen Plätze gefunden[3]). F. MACHATSCHKI[4]) hat bereits darauf hingewiesen, dass ein beim Abkühlen von höherer Temperatur eingefrorener Unordnungszustand vorliegen kann. Auf Grund dieser Tatsachen ergeben sich für die Co_3O_4-Phase folgende Möglichkeiten.

1. Bei hoher Temperatur (900° C) haben wir unabhängig von kleinen Abweichungen von der streng stöchiometrischen Zusammensetzung eine mindestens teilweise regellose Verteilung der zwei- und dreiwertigen Kobaltionen und dementsprechend folgende Austauschmöglichkeiten, die eine gute elektrische Leitfähigkeit bedingen.

a) Elektronenaustausch zwischen zwei- und dreiwertigen Kobaltionen in Vierer-Koordination.

---

[1]) Untere Existenzgrenze der Co_3O_4-Phase bei 700° C = Gleichgewichtsdruck über $CoO + Co_3O_4$ als Bodenkörpern (extrapoliert nach WATANABE, M., loc. cit.) $= 7{\cdot}8 \cdot 10^{-7}$ Atm. (p_{O_2}). [2]) BARTH, T. W. F. und POSNJAK, E., Z. Kristallogr. **82** (1932) 325. [3]) BARTH, T. W. F. und POSNJAK, E., loc. cit. MACHATSCHKI, F., Z. Kristallogr. **82** (1932) 348. [4]) MACHATSCHKI, F., loc. cit.

b) Elektronenaustausch zwischen zwei- und dreiwertigen Kobaltionen in Sechser-Koordination.

Für einen fortlaufenden Leitungsmechanismus ist wesentlich, dass bei den angegebenen Übergängen Anfangs- und Endzustand gleiche Energie haben und somit die Möglichkeit beliebiger Wiederholung besteht.

2. Bei Zimmertemperatur und ganzzahliger stöchiometrischer Zusammensetzung Co_3O_4 haben wir hingegen nahezu quantitativ einen Einbau von zweiwertigen Kobaltionen in Vierer-Koordination und von dreiwertigen Kobaltionen in Sechser-Koordination. Der Elektronenübergang eines Elektrons von einem zweiwertigen Kobaltion in Vierer-Koordination zu einem dreiwertigen Kobaltion in Sechser-Koordination ist nicht ohne weiteres möglich, weil dieser Übergang zu einem Zustand höherer Energie führen würde, also die Aufwendung einer gewissen Aktivierungsenergie bedingt.

Infolgedessen hat die Co_3O_4-Phase ohne Sauerstoffüberschuss ein nur geringes Leitvermögen.

3. Bei Zimmertemperatur und Sauerstoffüberschuss sind weniger als drei Metallionen auf vier Sauerstoffionen vorhanden. Der Ausbau von einem Kobaltatom kann derart vollzogen gedacht werden, dass zunächst ein zweiwertiges Kobaltion Co^{2+} aus Vierer-Koordination entfernt wird und anschliessend zwei Elektronen. Letztere werden an Stellen geringster Ablösungsarbeit entnommen, indem zwei zunächst zweiwertige Kobaltionen in Vierer-Koordination unter Abgabe je eines Elektrons in dreiwertige Kobaltionen in Vierer-Koordination umgewandelt werden. Da alle Plätze in Sechser-Koordination bereits von dreiwertigen Kobaltionen besetzt sind, müssen die neu entstandenen dreiwertigen Kobaltionen in Vierer-Koordination bleiben. Unter diesen Umständen ist aber wie unter 1a) ein einfacher Elektronenaustausch zwischen zwei- und dreiwertigen Kobaltionen in Vierer-Koordination möglich. Entsprechend wird bei Zimmertemperatur eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit der Co_3O_4-Phase bei Sauerstoffüberschuss (gleich Kobaltdefizit) beobachtet.

Leitfähigkeit der Phase *FeO*.

Die Leitfähigkeit der Eisenoxydulphase (Wüstit, *FeO*) steigt bei 800°, 900° und 1000° C ungefähr proportional mit der achten Wurzel aus dem Sauerstoffdruck an. Der Variationsbereich ist allerdings

klein, da z. B. für 1000° C das Existenzgebiet sich nur von $p_{CO_2}/p_{CO} \simeq 0{\cdot}43$ entsprechend $p_{O_2} = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-15}$ Atm. (Gleichgewicht mit metallischem Eisen) bis $p_{CO_2}/p_{CO} = 4{\cdot}2$ entsprechend $p_{O_2} = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-13}$ Atm. (Gleichgewicht mit Fe_3O_4) erstreckt[1]).

Entsprechend der grossen Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung (maximal $Fe:O = 1:1{\cdot}09$ für 1000° C[2])) sind die gefundenen Leitfähigkeiten relativ hoch (107 bis 205 Ohm^{-1} cm^{-1} für 1000° C, $p_{CO_2}/p_{CO} = 0{\cdot}62$ bis 3·8 entsprechend $p_{O_2} = 3{\cdot}8 \cdot 10^{-15}$ bis $1{\cdot}4 \cdot 10^{-13}$ Atm.). Das Verhalten des *FeO* entspricht qualitativ dem des *CoO* und *NiO*, so dass zunächst auch analoge Modellvorstellungen anzunehmen sind.

Die Leitfähigkeit der Phase Fe_3O_4

bei 1000° C ist praktisch unabhängig vom Sauerstoffdruck ($p_{CO_2}/p_{CO} = 5{\cdot}1$ bis 20 entsprechend $p_{O_2} = 2{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$ bis $43 \cdot 10^{-13}$ Atm.; Fehlergrenze der Widerstandsmessung $\pm 1\%$).

In früheren Untersuchungen[3]) wurden für Fe_3O_4 teilweise Maxima und Minima der Leitfähigkeitstemperaturkurven gefunden. Auch unsere Messungen zeigten ein ähnliches Verhalten, ergaben jedoch keine Reproduzierbarkeit. Qualitativ übereinstimmend mit früheren Messungen wurde auch für Zimmertemperatur ein hohes Leitvermögen gefunden ($\varkappa \simeq 125$ bis 215 Ohm^{-1} cm^{-1}). Dieser Befund ist im Vergleich zum gleichgebauten Co_3O_4 auffallend. Das Fe_3O_4 nimmt jedoch auch durch seinen Ferromagnetismus eine Sonderstellung ein.

Da der Verdacht bestand, dass Spuren von Verunreinigungen die mangelnde Reproduzierbarkeit bedingen konnten (Fremdschichten als interkristalline Übergangswiderstände), wurde ein Fe_3O_4-Präparat aus Dynamoblech mit 4 Atomproz. *Si* untersucht. Die Leitfähigkeiten bei höheren Temperaturen unterschieden sich nicht wesentlich, während sich für 20° $\varkappa \simeq 52$ Ohm^{-1} cm^{-1} ergab. Da eine Verunreinigung mit 4 Atomproz. *Si* nur mässige Effekte bedingt, ist jedenfalls nicht anzunehmen, dass die grössenordnungsmässig kleineren Verunreinigungen des Elektrolyteisens von Bedeutung sind.

[1]) Abbeggs Handbuch, IV. Bd., 3. Abt., 2. Teil A, Lief. 2. 1933. S. 492.
[2]) Jette, E. R. und Foote, F., loc. cit. [3]) Koenigsberger, J. und Schilling, K., Ann. Physik (4) **32** (1910) 208. Koenigeberger, J., Physik. Z. **13** (1912) 282. (Diskussion eines Umwandlungspunktes.) Veil, S., C. R. Sci. Acad. Paris **172** (1921) 1405.

Die Leitfähigkeit der Phase Fe_2O_3

ergab sich bei 1000° C gleichfalls praktisch unabhängig vom Sauerstoffdruck, Variation des Sauerstoffdruckes zwischen 0·21 und 3·6·10⁻³ Atm. für 1000° C; $\varkappa \simeq 0{\cdot}5$ Ohm^{-1} cm^{-1} Fehlergrenze der Widerstandsmessung ±0·2%. Die Phase Fe_2O_3 ist somit neben CuO[1]) ein weiteres Beispiel für „Eigenhalbleitung"[2]) ohne wesentlichen Einfluss von Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung. Die Leitfähigkeit des Fe_2O_3 bei tiefen Temperaturen wurde von uns noch nicht untersucht.

Anhang: Rekristallisationserscheinungen bei Zinkoxyd.

Bei Leitfähigkeitsuntersuchungen an Zinkoxyd von H. H. v. BAUMBACH und C. WAGNER[3]) wurden nach Erhitzen in H_2-H_2O-Gasgemischen irreversible Leitfähigkeitsänderungen gefunden, die als Rekristallisationseffekte angesprochen wurden. Zunächst wurde vermutet, dass die Rekristallisationsgeschwindigkeit qualitativ in gleicher Weise mit sinkendem Sauerstoffdruck zunimmt wie die Platzwechselhäufigkeit der Elektronen (= Leitfähigkeit). Es wurde daher die Rekristallisation in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasatmosphäre untersucht. Als Mass des Rekristallisationsgrades (= Verminderung der aktiven Oberfläche) diente die Geschwindigkeit der durch ZnO katalysierten Zersetzung von Methanol in $CO + 2\,H_2$[4]). Die Ergebnisse (Tabelle 2) zeigen, dass der Sauerstoffdruck allein nicht massgebend ist, da Versuche mit Zn-Dampfatmosphäre keinen Rekristallisationseffekt ergaben, obwohl der Sauerstoffdruck von annähernd gleicher Grössenordnung wie in Wasserstoffatmosphäre war. In letzterem Falle liegt folgendes Gleichgewicht vor:



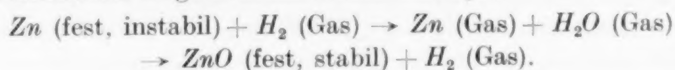
$$ZnO\,(\text{fest}) + H_2\,(\text{Gas}) \rightleftarrows Zn\,(\text{Gas}) + H_2O\,(\text{Gas}).$$

Zinkdampf und Wasserdampf entstehen also in gleichen Mengen. Der Wasserdampf an sich scheint jedoch nicht für die Rekristallisation bestimmend, wie aus früheren Vergleichsversuchen mit feuchter und trockener Luft, jedoch mit ZnO anderer Herkunft geschlossen werden kann.

Der Rekristallisationsvorgang in H_2($-H_2O$)-Zn-Gasgemischen kann am einfachsten dadurch gedeutet werden, dass bei dieser Zusammen-

[1]) v. BAUMBACH, H. H., DÜNWALD, H. und WAGNER, C., loc. cit. [2]) Zur wellenmechanischen Deutung vgl. WILSON, H. A., Proc. Roy. Soc. London (A) **133** (1931) 485. [3]) v. BAUMBACH, H. H. und WAGNER, C., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 199. [4]) HÜTTIG, G. F., Kolloid-Beih. **39** (1934) 277.

setzung der Gasatmosphäre beide Komponenten des ZnO über den Gasraum transportiert werden können, und zwar Zink in atomarer Form, Sauerstoff in gebundener Form als H_2O.



$$Zn \text{ (fest, instabil)} + H_2 \text{ (Gas)} \rightarrow Zn \text{ (Gas)} + H_2O \text{ (Gas)}$$
$$\rightarrow ZnO \text{ (fest, stabil)} + H_2 \text{ (Gas)}.$$

Tabelle 2. Rekristallisation von Zinkoxyd.

Nr.	Vorbehandlung bei 450° C, 2 Stunden erhitzt in:			p_{H_2O} (Atm.)	Zerfallsgeschwindigkeit von Methanol (300° C) = Druckzunahme in mm Hg pro Minute
	Gasart	p_{Zn} (Atm.)	p_{O_2} (Atm.)		
1	unvorbehandelt			—	8·0
2	Luft	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-23}$	0·21	—	7·6
3	H_2	$9{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-38}$	$9{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	5·1
4	$N_2 + Zn$ (gesättigt bei 419° C)	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}8 \cdot 10^{-39}$	—	7·7

Darmstadt, Inst. f. anorganische u. physik. Chemie der Techn. Hochschule.

Beitrag zur Theorie des Anlaufvorganges. II.

Von

Carl Wagner.

(Eingegangen am 14. 4. 36.)

1. Die früher vom Verfasser angegebene Gleichung für die Geschwindigkeit des Anlaufvorganges wird durch Einführung der Ergebnisse der Fehlordnungstheorie ergänzt. Hierdurch werden spezielle Aussagen über die Abhängigkeit vom Partialdruck des auf Metall einwirkenden Gases (Sauerstoff, Halogen) erhalten.

2. Es werden die Diffusionskoeffizienten für den Konzentrationsausgleich der Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung berechnet. Für die von H. Reinhold und H. Möhring bestimmten abnorm hohen Diffusionskonstanten für den Ausgleich des *Cu*-Defizits in α-Cu_2Se wird eine einfache Deutung gegeben.

3. In Übereinstimmung mit den Aussagen unter 1. wird experimentell gefunden, dass die Anlaufgeschwindigkeit von Silber in Chlor und in bromhaltiger Atmosphäre zwischen 300° und 400° bzw. 200° und 400° C ungefähr proportional der Quadratwurzel aus dem Halogenpartialdruck ist. Aus der experimentell bestimmten Anlaufgeschwindigkeit für Silber in Brom wird für 200° C und $p_{Br_2} = 0\text{·}23$ Atm. ein relativer Elektronenleitfähigkeitsanteil von 17% berechnet, während experimentell 12% gefunden werden. Aus der annähernden Übereinstimmung ist zu schliessen, dass die Diffusion während des Anlaufvorganges im wesentlichen als eine Wanderung äquivalenter Mengen von Silberionen und Elektronen vom metallischen Silber durch das gebildete Halogensilber zur äusseren Oberfläche aufzufassen ist, wo die eigentliche chemische Reaktion stattfindet. Es liegt eine sogenannte Elektronendefektleitung vor.

1. Anlaufvorgang und Fehlordnungstheorie.

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde für den Mechanismus der Oxydation der Metalle bei höherer Temperatur folgende Vorstellung entwickelt. Nachdem sich in einer gewissen Induktionsperiode eine zusammenhängende Oxydhaut auf der Oberfläche gebildet hat, ist ein Diffusionsvorgang anzunehmen, bei dem nicht neutrale Atome, sondern Ionen und Elektronen wandern. Analoge Formulierungen gelten für die Reaktionen zwischen Metall und Schwefel oder Halogen.

[1]) Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 25; im folgenden zitiert als Mitteilung I. Vgl. ferner Schottky, W., Wiss. Abh. Siemens-Konz. **14**, Heft 2 (1935) 1.

Diese Auffassung führt zu folgender Formeldarstellung, die sich in einer Reihe von Fällen[1]) bereits bewährt hat.

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = k \cdot \frac{q}{\Delta\xi} \,. \tag{1a}$$

Hierin bedeutet $\bar{n}$ die Oxydmenge in Äquivalenten, t die Zeit, q die Oberfläche, $\Delta\xi$ die jeweilige Dicke der Oxydschicht und k die sogenannte rationelle Anlaufkonstante, die theoretisch bestimmt ist zu:

$$\left.\begin{aligned} k &= \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{N\varepsilon} \cdot \int\limits_{\mu_{Me}^{(a)}}^{\mu_{Me}^{(i)}} (\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2) \cdot \mathfrak{n}_3 \cdot \varkappa \cdot \frac{d\mu_{Me}}{|z_1|} \\ &= \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{N\varepsilon} \cdot \int\limits_{\mu_X^{(i)}}^{\mu_X^{(a)}} (\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2) \cdot \mathfrak{n}_3 \cdot \varkappa \cdot \frac{d\mu_X}{|z_2|} \,. \end{aligned}\right\} \tag{1b}$$

Hierin bedeutet N die Loschmidtsche Zahl, ε die Elementarladung in absoluten e.s.E., $\mathfrak{n}_1$, $\mathfrak{n}_2$ und $\mathfrak{n}_3$ den relativen Leitfähigkeitsanteil für Kationen (Index 1), Anionen (Index 2) und Elektronen (Index 3), $\varkappa$ das gesamte spezifische elektrische Leitvermögen (in $\mathrm{Ohm}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$), z_1 die Wertigkeit der Metallionen, μ_1 das chemische Potential des Metalls (in erg pro g-Atom), und zwar $\mu_{Me}^{(i)}$ den Betrag des reinen Metalls an der Innenseite der Anlaufschicht, $\mu_{Me}^{(a)}$ entsprechend an der Aussenseite (bestimmt durch das Gleichgewicht zwischen Metallverbindung und Gasatmosphäre); mit μ_X (und gleicher Bedeutung der Indices i und a) ist weiterhin das chemische Potential des Sauerstoffes oder allgemein des angreifenden elektronegativen Bestandteiles bezeichnet und mit z_2 dessen Wertigkeit.

Die in der Gleichung (1) auftretenden chemischen Potentiale können in einfacher Weise durch die entsprechenden Partialdrucke ersetzt werden:

$$d\mu_{Me} = RT\, d \ln p_{Me} \tag{2a}$$

$$d\mu_X = RT\, d \ln p_X \,. \tag{2b}$$

In Gleichung (1) sind Leitfähigkeit sowie die relativen Leitfähigkeitsanteile im allgemeinen noch von dem örtlich variablen μ_{Me} bzw. μ_X abhängig. Diese Variabilität ist zugleich der Ausdruck eines entsprechenden Konzentrationsgefälles zwischen Aussen- und Innenschicht.

[1]) Wagner, C., loc. cit. Nagel, K. und Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 71. Reinhold, H. und Möhring, H., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 178. Reinhold, H. und Seidel, H., Z. Elektrochem. **41** (1935) 499.

Nach Erscheinen der Mitteilung I sind die Gesetzmässigkeiten für den funktionalen Zusammenhang der Grössen $\varkappa$, $\mathfrak{n}_1$, $\mathfrak{n}_2$ und $\mathfrak{n}_3$ mit den μ-Werten weiter erforscht und auf Grund der gemeinsam mit W. SCHOTTKY[1]) entwickelten Fehlordnungstheorie modellmässig gedeutet worden[2]). Es erscheint daher wertvoll, die Formeln der Anlauftheorie und der Fehlordnungstheorie miteinander zu verknüpfen[3]), da bisher eine Auswertung nur näherungsweise möglich war.

Hierzu unterteilen wir wie folgt. In Hauptgruppe I (Untergruppe 1 bis 3) überwiegt die Elektronenleitung ($\mathfrak{n}_3 \simeq 1$); somit ist $\varkappa \cdot (\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2) = \varkappa_{\mathrm{Ion}}$ (Ionenteilleitfähigkeit) der für das Integral in (1b) massgebende Faktor. In Hauptgruppe II (Untergruppe 4 bis 6) überwiegt die Ionenleitung ($\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2 \simeq 1$); somit ist $\mathfrak{n}_3 \cdot \varkappa = \varkappa_{e^-}$ (Elektronenteilleitfähigkeit) der für das Integral in (1b) massgebende Faktor. Ferner ergeben sich nachfolgend für jede Hauptgruppe drei Untergruppen (1 bis 3 und 4 bis 6).

I. Überwiegende Elektronenleitung.

1. $\varkappa_{\mathrm{Ion}}$ ist unabhängig von μ_{Me}; aus (1b) und (2b) folgt:

$$\left.\begin{aligned} k &= \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{N\varepsilon} \cdot \varkappa_{\mathrm{Ion}} \cdot \frac{1}{|z_1|} \cdot \left(\mu_{Me}^{(i)} - \mu_{Me}^{(a)}\right) \\ &= \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{N\varepsilon} \cdot \varkappa_{\mathrm{Ion}} \cdot \frac{1}{|z_2|} \cdot \left(\mu_X^{(a)} - \mu_X^{(i)}\right) \\ &= \frac{300}{96500} \cdot \varkappa_{\mathrm{Ion}} \cdot \frac{RT}{|z_2| \cdot N\varepsilon} \cdot \ln \frac{p_X^{(a)}}{p_X^{(i)}} . \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Hierin ist $p_X^{(a)}$ der Partialdruck des angreifenden Gases X an der Aussenseite, $p_X^{(i)}$ der Gleichgewichtsdruck an der Innenseite für das Zwei-Bodenkörpersystem Metall + Metallverbindung der Anlaufschicht. Beispiel: $2\,Ag + S = \alpha\text{-}Ag_2S$[4]). Vgl. auch S. 456 f.

2. $\varkappa_{\mathrm{Ion}}$ steigt mit wachsendem Partialdruck der elektronegativen Komponente. Im Sinne der modellmässigen Fehlordnungsvorstellungen[5]) kann dies sowohl durch Zunahme der Zahl der bewegungs-

[1]) SCHOTTKY, W., ULICH, H. und WAGNER, C., Thermodynamik. Berlin 1929. S. 370ff.. WAGNER, C. und SCHOTTKY, W., Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 163. [2]) WAGNER, C., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 181. [3]) Über einen früheren Versuch vgl. WAGNER, C., Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 177. — Die dort angegebenen Formeln berücksichtigen jedoch nur die Fehlordnung der Atomschwerpunkte, hingegen keine Elektronenfehlordnung. [4]) WAGNER, C., Mitteilung I (loc. cit.). REINHOLD, H. und SEIDEL, H., loc. cit. [5]) WAGNER, C., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 181.

fähigen Anionen auf Zwischengitterplätzen als auch durch eine Zunahme der Zahl der Leerstellen im Kationenteilgitter bedingt sein. In Analogie zu Beobachtungen über Elektronenleitfähigkeit sowie aus theoretischen Gründen (Massenwirkungsgesetz)[1]) ist in vielen Fällen zu erwarten:

$$\varkappa_{\mathrm{Ion}} \text{ proportional } p_X^{1/\nu} \quad \text{oder} \quad \varkappa_{\mathrm{Ion}} = \varkappa_{\mathrm{Ion}}(p_X = 1) \cdot p_X^{1/\nu}. \tag{5}$$

Hier ist ν eine ganze Zahl, die mit den Exponenten des Massenwirkungsgesetzes zusammenhängt.

Alsdann gilt unter Einführung von (2b) und (5) in (1b):

$$k = \frac{300}{96500} \cdot \varkappa_{\mathrm{Ion}}(p_X = 1) \cdot \frac{\nu R T}{z_2 \cdot \boldsymbol{N}\varepsilon} \cdot \left[\sqrt[\nu]{p_X^{(a)}} - \sqrt[\nu]{p_X^{(i)}}\right]. \tag{6}$$

Beispiel (qualitativ): $Cu + J_2$[2]); vermutlich ferner die Oxydation von Cu[3]), Co und Ni. Die Abhängigkeit der Ionenteilleitfähigkeit des Cu_2O vom Sauerstoffdruck ist von J. Gundermann und C. Wagner[4]) festgestellt worden; die genaue Abhängigkeit der Anlaufgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck soll später untersucht werden.

3. $\varkappa_{\mathrm{Ion}}$ fällt mit steigendem Partialdruck p_X. Im Sinne der modellmässigen Fehlordnungsvorstellungen kann dies sowohl durch eine Verminderung der Zahl der Kationen auf Zwischengitterplätzen als auch durch eine Verminderung der Leerstellen im Anionenteilgitter bedingt sein. Analog wie oben unter 2. soll gelten:

$$\varkappa_{\mathrm{Ion}} \text{ proportional } p_X^{-1/\nu} \quad \text{oder} \quad \varkappa_{\mathrm{Ion}} = \varkappa_{\mathrm{Ion}}(p_X = 1) \cdot p_X^{-1/\nu}. \tag{7}$$

Einführung von (2b) und (7) in (1b) ergibt:

$$k = \frac{300}{96500} \cdot \varkappa_{\mathrm{Ion}}(p_X = 1) \cdot \frac{\nu R T}{|z_2| \cdot \boldsymbol{N}\varepsilon} \cdot \left(\sqrt[\nu]{\frac{1}{p_X^{(i)}}} - \sqrt[\nu]{\frac{1}{p_X^{(a)}}}\right). \tag{8}$$

Wahrscheinlich ist dieser Fall bei der Reaktion $Zn + O_2$ verwirklicht; eine Prüfung wird vorbereitet.

II. Überwiegende Ionenleitung.

4. $\varkappa_e$ unabhängig von μ_{Me}. In diesem Falle würde wie unter 1., Gleichung (3), die Anlaufgeschwindigkeit proportional dem Gefälle des chemischen Potentials werden. Praktisch kommt dieser Fall kaum in Frage.

---

[1]) Vgl. diese Arbeit, Abschn. 3, sowie v. Baumbach, H. H. und Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 199; (B) **24** (1934) 59. Dünwald, H. und Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 212. [2]) Nagel, K. und Wagner, C., loc. cit. [3]) Pilling, N. B. und Bedworth, R. E., J. Inst. Metals **29** (1933) 529. Feitknecht, W., Z. Elektrochem. **35** (1929) 142. [4]) Gundermann, J. und Wagner, C., Z. physik. Chem. (B), erscheint demnächst.

5. $\varkappa_{e^-}$ steigt mit wachsendem Partialdruck p_X an (sogenannte Elektronendefektleitung mit Überschuss der elektronegativen Komponente bzw. Defizit an Metall)[1]).

$$\varkappa_{e^-} = \varkappa_{e^-}(p_X = 1) \cdot p_X^{1/\nu}. \tag{9}$$

$$k = \frac{300}{96500} \cdot \varkappa_{e^-}(p_X = 1) \cdot \frac{\nu R T}{|z_2| \cdot N \varepsilon} \cdot \left[\sqrt[\nu]{p_X^{(a)}} - \sqrt[\nu]{p_X^{(i)}} \right]. \tag{10}$$

Beispiel: $Ag + Cl_2$ mit $Ag + Br_2$, stabiler Zustand der Silberhalogenidschicht bei höherer Temperatur (vgl. unten Abschn. 3).

6. $\varkappa_{e^-}$ fällt mit wachsendem Partialdruck p_X (Elektronenüberschussleitung, Metallüberschuss)

$$\varkappa_{e^-} = \varkappa_{e^-}(p_X = 1) \cdot p_X^{-1/\nu}. \tag{11}$$

$$k = \frac{300}{96500} \cdot \varkappa_{e^-}(p_X = 1) \cdot \frac{\nu R T}{|z_2| \cdot N \varepsilon} \cdot \left[\sqrt[\nu]{\frac{1}{p_X^{(i)}}} - \sqrt[\nu]{\frac{1}{p_X^{(a)}}} \right]. \tag{12}$$

Weitere Schlussfolgerungen sind:

A. In Fall 1 (und dem praktisch unwahrscheinlichen Fall 4) ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Gefälle des chemischen Potentials entsprechend Gleichung (3). Hier ist also in einem speziellen Falle der bekannte Ansatz von W. NERNST[2]) quantitativ erfüllt.

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Chemische Kraft}}{\text{Chemischer Widerstand}}. \tag{13}$$

B. Im Falle 2 und 5 enthält die Anlaufschicht einen Überschuss der elektronegativen Komponente (= Metalldefizit), der sich gemäss Abschn. 2 linear mit der Entfernung von der Metalloberfläche ändert. Die Anlaufgeschwindigkeit ist proportional $\sqrt[\nu]{p_X^{(a)}} - \sqrt[\nu]{p_X^{(i)}}$; in vielen Fällen kann das zweite Glied neben dem ersten vernachlässigt werden[2]), wenn der aussen wirkende Partialdruck $p_X^{(a)}$ genügend gross gegenüber dem Gleichgewichtsdruck $p_X^{(i)}$ für das Zweibodenkörpersystem Metall + Metallverbindung der Anlaufschicht ist[3]). Dann ist die Anlaufgeschwindigkeit einfach proportional $\sqrt[\nu]{p_X^{(a)}}$, wie für die Reaktion $Ag + Cl_2$ und $Ag + Br_2$ bestätigt werden konnte (vgl. Abschn. 2). Oder in etwas anderer Formulierung: Massgebend für die Anlaufgeschwindigkeit sind im wesentlichen die Eigenschaften der äusseren Schicht.

[1]) Vgl. WAGNER, C., Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 181. [2]) NERNST, W., Theoretische Chemie. 11. bis 15. Aufl. Stuttgart 1926. S. 766. [3]) Falls hingegen $\sqrt[\nu]{p_X^{(a)}} \sim \sqrt[\nu]{p_X^{(i)}}$ ist, können die früheren Gleichungen (21), (23) und (25) der Mitteilung I zugleich auch als Spezialfall der obigen Gleichung (13) als gute Näherung benutzt werden.

Speziell im Falle 2 (überwiegende Elektronenleitung) erhält man durch Kombination der Gleichungen (5) und (6) und mit Einführung der Grösse $\varkappa_{\mathrm{Ion}}^{(a)}$ (Ionenleitfähigkeit der Anlaufschicht im Gleichgewicht mit der äusseren Gasatmosphäre):

$$k = \frac{300}{96500} \cdot \varkappa_{\mathrm{Ion}}^{(a)} \cdot \frac{\nu R T}{|z_2| \cdot \boldsymbol{N} \varepsilon}. \tag{14}$$

Die Geschwindigkeit der Reaktion $Cu + J_2$ wurde seinerzeit[1]) nach dieser Formel in Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet.

Speziell für Fall 5 (überwiegende Ionenleitung) gilt analog:

$$k = \frac{300}{96500} \cdot \varkappa_{e^-}^{(a)} \cdot \frac{\nu R T}{|z_2| \cdot \boldsymbol{N} \varepsilon}. \tag{15}$$

Hierin bedeutet $\varkappa_{e^-}^{(a)}$ die Elektronenleitfähigkeit der Verbindung der Anlaufschicht im Gleichgewicht mit der äusseren Gasatmosphäre, und diese Grösse kann somit durch Umkehrung von Gleichung (15) aus der beobachteten Anlaufgeschwindigkeit berechnet werden, wie in Abschn. 3 am Beispiel des $AgBr$ gezeigt wird.

C. Im Falle 3 und 6 enthält die Anlaufschicht einen Metallüberschuss, der sich gemäss Abschn. 2 linear mit dem Abstand von der Metalloberfläche ändert. Die Anlaufgeschwindigkeit ist proportional $\sqrt[\nu]{\frac{1}{p_X^{(i)}}} - \sqrt[\nu]{\frac{1}{p_X^{(a)}}}$; unter analogen Voraussetzungen wie oben unter B. kann das zweite Glied gegenüber dem ersten vernachlässigt werden. Dann aber ist die Anlaufgeschwindigkeit praktisch unabhängig vom äusseren Druck und im wesentlichen nur durch die Eigenschaften der Anlaufschicht auf der inneren Seite (i) im Gleichgewicht mit dem Metall bestimmt (Teilleitfähigkeiten $\varkappa_{\mathrm{Ion}}^{(i)}$ bzw. $\varkappa_{e^-}^{(i)}$). Speziell im Falle 3 gilt:

$$k = \frac{300}{96500} \cdot \varkappa_{\mathrm{Ion}}^{(i)} \cdot \frac{\nu R T}{|z_2| \cdot \boldsymbol{N} \varepsilon} \tag{16}$$

und im Falle 6:

$$k = \frac{300}{96500} \cdot \varkappa_{e^-}^{(i)} \cdot \frac{\nu R T}{|z_2| \cdot \boldsymbol{N} \varepsilon}. \tag{17}$$

2. Konzentrationsausgleich in Ionengittern mit Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung.

Durch verfeinerte Untersuchungsmethoden ist es in manchen Fällen möglich geworden, die Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung (Metallüberschuss oder -defizit) direkt experimentell zu bestimmen und Diffusionsmessungen im

[1]) Nagel, K. und Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 71.

üblichen Sinne (Materietransport als Funktion des Konzentrationsgefälles) auszuführen.

Beispiele hierfür sind die Untersuchungen von H. REINHOLD und H. MÖHRING[1]) an α-Cu_2Se (Metalldefizit, Wägungsmethode) sowie die Versuche von O. STASIW[2]) über die Diffusion eines Kaliumüberschusses in Kaliumchlorid (Farbzentren, optische Methode).

Der Materialtransport dn/dt in Äquivalenten pro Einheit durch einen Querschnitt q folgt durch Vereinigung und Umformung der Gleichungen (1a) und (1b) dieser Arbeit[3]) in differentieller Form:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{n}}{dt} &= q \cdot \left[\frac{300}{96500} \cdot \frac{(\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2) \cdot \mathfrak{n}_3 \cdot z}{\boldsymbol{N} \varepsilon} \cdot \frac{1}{|z_1|} \cdot \frac{\partial \mu_1}{\partial \tilde{c}} \right] \cdot \left| \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \xi} \right| \\ &= q \cdot \left[\frac{300}{96000} \cdot \frac{(\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2) \cdot \mathfrak{n}_3 \cdot z}{\boldsymbol{N} \varepsilon} \cdot \frac{1}{|z_2|} \cdot \frac{\partial \mu_2}{\partial \tilde{c}} \right] \cdot \left| \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \xi} \right| . \end{aligned} \tag{18}$$

Der in eckigen Klammern stehende Ausdruck ist gleich dem Diffusionskoeffizienten D des rein phänomenlogisch zugesetzten ersten FICKschen Diffusionsgesetzes; D hängt im allgemeinen noch von dem Konzentrationsüberschuss an Metall oder X (Symbol $\tilde{c}$ in Äquivalenten pro Kubikzentimeter, Absolutwert) ab[4]).

Für die weitere Auswertung ist der spezielle Ansatz für $d\mu_{Me}$ bzw. $d\mu_X$ von Bedeutung. Allgemein gilt (Indices: 1 = Kationen; 2 = Anionen; 3 = Elektronen).

$$d\mu_{Me} = d\mu_1 + |z_1| \cdot d\mu_3 \tag{19a}$$

$$d\mu_X = d\mu_2 - |z_2| \cdot d\mu_3. \tag{19b}$$

Im Sinne früherer Überlegungen[5]) sind folgende spezielle Möglichkeiten in Betracht zu ziehen (Voraussetzung: genügend kleine Konzentrationen $\tilde{c}$):

a) Annähernd gleiche Zahl von Teilchen (Kationen, Anionen oder Elektronen, allgemeiner Index i) im Zwischengitter und Leerstellen:

$$\partial\mu_i / \partial\tilde{c} \simeq 0. \tag{20a}$$

---

[1]) REINHOLD, H. und MÖHRING, H., Z. angew. Ch. **48** (1935) 709. [2]) STASIW, O., Physik. Z. **36** (1935) 737. [3]) Vgl. auch WAGNER, C., Mitteilung I (loc. cit.), Gleichung (18). [4]) Bei verschiedener Wertigkeit von Kationen und Anionen erweist es sich als zweckmässig, jeweils mit Äquivalenten zu rechnen; hierdurch erklärt sich das oben eingeführte Konzentrationsmass. [5]) WAGNER, C., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 181, Tabelle 1. WAGNER, C. und SCHOTTKY, W., Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 163. Die Möglichkeit einer etwaigen „Assoziation" von Ionen- und Elektronenfehlordnungsstellen, insbesondere bei tieferen Temperaturen, wird in dieser Arbeit noch nicht berücksichtigt. Vgl. hierzu GUDDEN, B. und SCHOTTKY, W., Physik. Z. **36** (1935) 717.

b) Teilchen auf Zwischengitterplätzen, entsprechend der Überschusskonzentration $\bar{c}$, praktisch keine Leerstellen:

$$d\mu_i = RT\, d \ln \bar{c}. \qquad (20\text{b})$$

c) Leerstellen entsprechend der Überschusskonzentration $\bar{c}$, aber praktisch keine Teilchen auf Zwischengitterplätzen:

$$d\mu_i = -RT\, d \ln \bar{c}. \qquad (20\text{c})$$

Es erweist sich ferner als zweckmässig, die Beweglichkeit[1] B_{iz} bzw. $B_{i\Box}$ sowie die Konzentrationen $\bar{c}_{iz}$ und $\bar{c}_{i\Box}$ der einzelnen fehlgeordneten Teilchen einzuführen; der erste Index i bezeichnet die Teilchenart, der zweite Index den Fehlordnungstypus (z für Teilchen im Zwischengitter, $\Box$ für Leerstellen). Allgemein gilt der Zusammenhang[2]):

$$B_{iz} = \frac{300}{96500} \cdot \frac{\mathfrak{n}_i \varkappa}{|z_i| \cdot \varepsilon \cdot \bar{c}_{iz}} \quad (\text{für } \bar{c}_{iz} \gg \bar{c}_{i\Box}). \qquad (21\text{a})$$

$$B_{i\Box} = \frac{300}{96500} \cdot \frac{\mathfrak{n}_i \varkappa}{|z_i| \cdot \varepsilon \cdot \bar{c}_{i\Box}} \quad (\text{für } \bar{c}_{i\Box} \gg \bar{c}_{iz}). \qquad (21\text{b})$$

Mit Hilfe der Beziehungen (20a) bis (21b) sind in Tabelle 1 die Diffusionskoeffizienten für eine Reihe von Grenzfällen[3]) der allgemeinen Fehlordnungstheorie angegeben.

Die Gesamtbewegung jedes Teilchens (Kation, Anion, Elektron) ist durch zwei Ursachen[4]) bedingt:

1. Konzentrationsgefälle,
2. Elektrisches Diffusionspotential.

Bei der Bewegung der Teilchen mit überwiegendem Leitfähigkeitsanteil wird der durch das Konzentrationsgefälle bedingte Bewegungsanteil zum grössten Teil durch das entgegengesetzt wirkende Diffusionspotential kompensiert. Durch diesen Effekt er-

[1]) Beweglichkeit = mittlere stationäre Geschwindigkeit (cm · sec^{-1}) des einzelnen fehlgeordneten Teilchens unter der Wirkung der Kraft von 1 Dyn.
[2]) WAGNER, C., Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 139, Gleichung (5).
[3]) Vgl. WAGNER, C., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 181.
[4]) Vgl. WAGNER, C., Mitteilung I (loc. cit.), Gleichung (6). SCHOTTKY, W., loc. cit., Gleichung (1) bis (2): In den vorliegenden Grenzfällen mit speziellen Voraussetzungen können die Diffusionskoeffizienten auch unmittelbar aus den vorstehend erwähnten Grundgleichungen abgelesen werden. Das hierfür jeweils zu ermittelnde Diffusionspotential wird erhalten, indem man die EMK einer geeigneten Kette aus dem thermodynamischen Gesamteffekt bei Durchgang von 1 F berechnet und hiervon die Potentialsprünge an den Phasengrenzen der Zuleitungselektroden gemäss bekannten Sätzen der μ-Elektrothermodynamik abzieht.

Tabelle 1. Diffusionskoeffizient D für Konzentrationsausgleich der Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung.
(Voraussetzung: $\mathfrak{n}_3 \simeq 1$, d. h. überwiegende Elektronenleitung.)

Nr.	Allgemeine Kennzeichnung[1]		Chemische Potentiale	Diffusionspotential[2]	Diffusionskoeffizient D
1	*Me*-Überschuss:	$\bar c_{1z} = \bar c_{3z}$	$d\mu_1 = RT\,d\ln\bar c$; $d\mu_3 = RT\,d\ln\bar c$	$+(RT/F)\cdot d\ln\bar c$	$(1+z_1)\cdot B_{1z}\cdot kT$
2	„	$\bar c_{1z} = \bar c_{3z} - \bar c_{3\square}$; $\bar c_{3z} \cong \bar c_{3\square}$	$d\mu_1 = RT\,d\ln\bar c$; $d\mu_3 \cong 0$	$\cong 0$	$B_{1z}\cdot kT$
3	*Me*-Defizit:	$\bar c_{1\square} \cong \bar c_{3\square}$	$d\mu_1 = -RT\,d\ln\bar c$; $d\mu_3 = -RT\,d\ln\bar c$	$-(RT/F)\cdot d\ln\bar c$	$(1+z_1)\cdot B_{1\square}\cdot kT$
4	„	$\bar c_{1\square} = \bar c_{3\square} - \bar c_{3z}$; $\bar c_{3z} \cong \bar c_{3\square}$	$d\mu_1 = -RT\,d\ln\bar c$; $d\mu_3 \cong 0$	$\cong 0$	$B_{1\square}\cdot kT$
5	*X*-Überschuss:	$\bar c_{2z} = \bar c_{3\square}$	$d\mu_2 = RT\,d\ln\bar c$; $d\mu_3 = -RT\,d\ln\bar c$	$-(RT/F)\cdot d\ln\bar c$	$(1+\lvert z_2\rvert)\cdot B_{2z}\cdot kT$
6	„	$\bar c_{2z} = \bar c_{3\square} - \bar c_{3z}$; $\bar c_{3z} \cong \bar c_{3\square}$	$d\mu_2 = RT\,d\ln\bar c$; $d\mu_3 \cong 0$	$\cong 0$	$B_{2z}\cdot kT$
7	*X*-Defizit:	$\bar c_{2\square} = \bar c_{3z}$	$d\mu_2 = -RT\,d\ln\bar c$; $d\mu_3 = RT\,d\ln\bar c$	$+(RT/F)\cdot d\ln\bar c$	$(1+\lvert z_2\rvert)\cdot B_{2\square}\cdot kT$
8	„	$\bar c_{2\square} \cong \bar c_{3z} - \bar c_{3\square}$; $\bar c_{3z} \cong \bar c_{3\square}$	$d\mu_2 = -RT\,d\ln\bar c$; $d\mu_3 \cong 0$	$\cong 0$	$B_{2\square}\cdot kT$

halten wir die aus Elektroneutralitätsgründen notwendige Angleichung der Geschwindigkeiten der verschiedenen Ladungsträger.

Da für Tabelle 1 vorausgesetzt wird, dass die Ionen den kleineren Leitfähigkeitsanteil haben[3]), bestimmt deren Beweglichkeit auch die Diffusionsgeschwindigkeit.

Bei überwiegender Elektronenfehlordnung ($c_{3z} \simeq c_{3\square}$) ist der Diffusionskoeffizient gleich dem Produkt aus Beweglichkeit und dem allgemeinen Faktor kT (= Selbstdiffusionskoeffizient des einzelnen fehlgeordneten Teilchens); in diesen Fällen (Nr. 2, 4, 6 und 8) ist im wesentlichen nur das Konzentrationsgefälle ohne merklichen Beitrag des Diffusionspotentials massgebend. Die Verhältnisse liegen analog

[1]) Nr. 1 und 2 sowie 7 und 8 dieser Tabelle entsprechen Untergruppe 2 des Abschn. 1. Nr. 3 und 4 sowie 5 und 6 dieser Tabelle entsprechen Untergruppe 3 des Abschn. 1. [2]) Berechnet nach Wagner, C., Mitteilung I (loc. cit.), Gleichung (13); $F = \boldsymbol{N}\cdot\varepsilon$ (Faraday). [3]) Infolge der wesentlich grösseren Beweglichkeit der einzelnen fehlgeordneten Elektronen gegenüber fehlgeordneten Ionen kommt die Annahme überwiegenden Ionenleitvermögens zunächst nicht in Betracht; vgl. jedoch unten Gleichung (22a) und (22b).

wie bei der Ionendiffusion in wässeriger Lösung bei Gegenwart eines grossen Überschusses an Fremdelektrolyt von räumlich konstanter Konzentration.

Bei Äquivalenz von Ionen- und Elektronenfehlordnung (Nr. 1, 3, 5 und 7) ist der Diffusionskoeffizient hingegen grösser als in den vorstehend erwähnten Fällen, da Konzentrationsgefälle und Diffusionspotential in grössenordnungsmässig gleicher Weise als Ursachen der Diffusion wirken, ganz entsprechend wie bei der Diffusion von Salzsäure oder analoger binärer Elektrolyte in wässeriger Lösung. Als Beispiel sei das System Cu_2O mit Cu-Defizit genannt. Die Diffusionsversuche von H. Dünwald und C. Wagner[1]) sind allerdings vermutlich durch Mitwirkung von Poren beim Konzentrationsausgleich mit der umgebenden Sauerstoffatmosphäre gestört.

Da die Geschwindigkeit des Ausgleichs der Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung im wesentlichen durch die Beweglichkeit der einzelnen fehlgeordneten Ionen bedingt ist, verläuft dieser Vorgang verhältnismässig rasch, vor allem im allgemeinen auch wesentlich schneller als die sogenannte Selbstdiffusion der Gesamtheit einer Ionensorte[2]); die hierauf bezügliche und direkt experimentell bestimmbare Selbstdiffusionskonstante ist gleich der Selbstdiffusionskonstanten der einzelnen fehlgeordneten Ionen, multipliziert mit dem Verhältnis der Konzentration von fehlgeordneten und von insgesamt vorhandenen Ionen.

Eine besondere Diskussion erfordern die Systeme mit überwiegender Ionenfehlordnung (z. B. $\tilde{c}_{1z} \simeq \tilde{c}_{1\square}$ oder $\tilde{c}_{1\square} = \tilde{c}_{2\square}$; d. h. $d\mu_1 = 0$ und $d\mu_2 = 0$) und vergleichsweise geringen Elektronenkonzentrationen.

a) Bei überwiegender Ionenleitung ist kein wesentliches Diffusionspotential vorhanden und es gilt:

$$D = B_{3z} \cdot kT \tag{22a}$$

(Elektronenüberschuss entsprechend Untergruppe 5 aus Abschn. 1)

bzw.

$$D = B_{3\square} \cdot kT \tag{22b}$$

(Elektronendefizit entsprechend Untergruppe 6 in Abschn. 1).

Gleichung (22a) ist durch die Untersuchungen von O. Stasiw[3]) an KCl mit K-Überschuss bei 720° bis 750° C bestätigt worden;

[1]) Dünwald, H. und Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 212. [2]) Diese Aussage gilt auch für Verbindungen mit überwiegender Ionenfehlordnung; vgl. insbesondere die Diskussion zu Gleichung (23b) und (23c). [3]) Stasiw, O., loc. cit.

die elektrisch gemessene Elektronenbeweglichkeit liefert die richtige Grösse des Diffusionskoeffizienten. Aus der Übereinstimmung folgt, dass der Platzwechsel allenfalls vorhandener elektroneutraler Fehlordnungsstellen (z. B. Elektron substituiert für ein Halogenion) für die Diffusion praktisch keine Rolle spielt. Bei tieferen Temperaturen haben KCl-Kristalle mit nicht allzu kleinem K-Überschuss überwiegende Elektronenleitung[1]). Hierzu könnten die Voraussetzungen von Fall 1, 2, 7 oder 8 (Tabelle 1) vorliegen, oder aber auch die Voraussetzungen für untenstehende Gleichung (23b). Zwischen beiden Möglichkeiten (im Sinne von Grenzfällen) wäre durch Prüfung der Konzentrationsabhängigkeit zu unterscheiden (vgl. S. 458).

b) Bei überwiegender Elektronenleitung entsprechend Untergruppe 1 aus Abschn. 1 gilt bei Annahmen über $d\mu_3$ nach (20b) bzw. (20c):

$$D = \left\{ \frac{300}{96500} \cdot \frac{\varkappa_{\mathrm{Ion}}}{\boldsymbol{N}\varepsilon} \cdot \frac{RT}{\bar{c}_0} \right\} \cdot \frac{\bar{c}_0}{\bar{c}}. \tag{23a}$$

Hierin bedeutet $\bar{c}_0$ die Gesamtkonzentration an Kationen oder Anionen in Äquivalenten pro Kubikzentimeter; der in geschwungenen Klammern stehende Ausdruck ist durch die Selbstdiffusionskonstanten für die Gesamtheit der Kationen und Anionen ($[D_1]$ und $[D_2]$) im üblichen Sinne gegeben.

$$D = \{ |z_1| \cdot [D_1] + |z_2| \cdot [D_2] \} \cdot \frac{\bar{c}_0}{\bar{c}}. \tag{23b}$$

Da der Inhalt der geschwungenen Klammer nach Voraussetzung konzentrationsunabhängig sein soll, ist somit in diesem letzten Falle der Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional der Überschusskonzentration $\bar{c}$ zu erwarten.

Sofern über $d\mu_3$ keine besonderen Voraussetzungen gemacht werden, ist zu schreiben:

$$D = \{ |z_1| \cdot [D_1] + |z_2| \cdot [D_2] \} \cdot \frac{\bar{c}_0}{\bar{c}} \cdot \left[\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \mu_{Me}}{\partial \ln \bar{c}} \right]. \tag{23c}$$

Als Beispiel sei das von H. Reinhold und H. Möhring[2]) untersuchte System α-Cu_2Se mit Cu-Defizit angeführt. Hier ist der Diffusionskoeffizient für den Ausgleich des Cu-Defizits in der abnorm hohen Grössenordnung von $60 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{sec}^{-1}$ gefunden worden. Dieser Befund ist auf Grund der Gleichungen (23b) und (23c) verständlich.

[1]) Stasiw, O., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (N. F.) 1 (1935) 147. [2]) Reinhold, H. und Möhring, H., loc. cit.

Der Selbstdiffusionskoeffizient der Kationen (praktisch völlig ungeordnete Verteilung[1])) ist von der Grössenordnung 10^{-5} cm^2·sec^{-1} anzunehmen, der Ausdruck in eckigen Klammern von der Grössenordnung 1, und damit wird der Diffusionskoeffizient D nach (23b) von der Grössenordnung $[D_1] \cdot \tilde{c}_0 / \tilde{c}$; strenger ist Gleichung (23c) zu verwenden. Analoges muss für α-Ag_2S gelten.

Ein weiteres Beispiel dieser Art scheint die Diffusion eines K-Überschusses in KBr bei tieferen Temperaturen zu sein. Nach einer Privatmitteilung von Herrn O. Stasiw wurde hier (zunächst qualitativ) gefunden, dass der Diffusionskoeffizient um so grösser ist, je kleiner die K-Überschusskonzentration ist, also ganz entsprechend der qualitativen Aussage von Gleichung (23b).

In den letztgenannten Fällen ist als treibende Kraft im wesentlichen das Diffusionspotential[2]) vorhanden, das hier (im Gegensatz zu den Systemen in Tabelle 1) nicht auf einzelne wenige, sondern praktisch auf alle Kationen mit freier Bewegungsmöglichkeit wirkt. Infolgedessen ist auch das Konzentrationsgefälle quantitativ belanglos. Hiermit hängt weiter die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D zusammen.

Zu den Systemen mit wesentlich konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten, wie sie durch Tabelle 1 und Gleichung (22a) und (22b) erfasst werden, sei noch bemerkt, dass durch Verknüpfung mit Gleichung (1a) für die Anlaufkonstante auch geschrieben werden kann[3]):

$$k = D \cdot (\tilde{c}^{(a)} - \tilde{c}^{(i)}) . \tag{25}$$

Mit $\tilde{c}^{(a)}$ und $\tilde{c}^{(i)}$ sind die Überschusskonzentrationen an Aussen- und Innenseite der Anlaufschicht bezeichnet. Wegen der Konzentrationsunabhängigkeit von D ändert sich ferner im stationären Zustand und bei konstantem Diffusionsquerschnitt die Konzentration linear mit dem Ort (= konstantes Konzentrationsgefälle).

---

1) Vgl. Strock, L. W., Z. physik. Chem. (B) **25** (1935) 441.

2) Quantitativ gilt:

$$d\varphi\,(\text{diff.}) = -\frac{1}{z_1 \mathbf{N} \cdot \varepsilon} \cdot d\mu_{Me} . \tag{24a}$$

$$\frac{d\tilde{n}}{dt} = q \cdot \varkappa_{\text{Ion}} \cdot \frac{1}{96500} \cdot \frac{d\varphi\,(\text{diff.})}{d\xi} . \tag{24b}$$

3) Bereits angeführt bei Dünwald, H. und Wagner, C., loc. cit.

3. Messungen der Anlaufgeschwindigkeit von Silber in Chlor und in Brom.

Die Reaktion zwischen Silber und Halogen ist bereits von G. TAMMANN und W. KÖSTER[1]) und von V. KOHLSCHÜTTER und E. KRÄHENBÜHL[2]) untersucht worden. Zur Ergänzung wurden Messungen nach der Wägemethode vorgenommen. Absichtlich wurden diese Messungen auf höhere Temperaturen beschränkt, um möglichst wenig Störungen durch instabile Zwischenzustände zu haben.

Silberblechstreifen (chemisch rein 1000/1000) von 0·1 mm Dicke wurden jeweils $^1/_2$ bis 2 Stunden im Chlorstrom oder in einem mit Chlor bzw. Brom beladenen Stickstoffstrom erhitzt. Die Gewichtszunahme der Silberstreifen diente als Mass der Anlaufgeschwindigkeit. Das von G. TAMMANN[3]) sowie N. B. PILLING und R. E. BEDWORTH[4]) abgeleitete parabolische Gesetz zeigte sich im allgemeinen erfüllt[5]). In den nachstehenden Tabellen 2 und 3 sind die rationellen Anlaufkonstanten k (Fehlergrenze $\pm 10\%$) angegeben worden, zu deren Berechnung folgende Formel benutzt wird[6]):

$$k = \frac{1}{2} \cdot \frac{\bar{v}}{A_X^2} \cdot \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{\Delta m}{q}\right)^2 \text{Äqu} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}. \qquad (25)$$

Hierin bedeutet v das Volum von 1 Mol Halogensilber (25·8 für $AgCl$ und 29·0 für $AgBr$ unter Vernachlässigung der Ausdehnung von 25° C bis zur Versuchstemperatur), A_X das Atomgewicht des Halogens, t die Reaktionszeit in Sekunden, Δm die Gewichtszunahme in Gramm und q die Oberfläche in Quadratzentimeter. Ausser der Temperaturabhängigkeit wurde besonders der Einfluss des Partialdruckes an Halogen untersucht (vgl. Tabelle 2 und 3; Druckangaben in Atmosphären).

Die Messungsergebnisse stimmen mit denjenigen von G. TAMMANN und W. KÖSTER[7]) nicht überein, da die Versuchsbedingungen

[1]) TAMMANN, G. und KÖSTER, W., Z. anorg. allg. Chem. **123** (1922) 196. [2]) KOHLSCHÜTTER, V. und KRÄHENBÜHL, E., Z. Elektrochem. **29** (1923) 570. [3]) TAMMANN, G., Z. anorg. allg. Chem. **111** (1920) 78. [4]) PILLING, N. B. und BEDWORTH, R. E., J. Inst. Metals **29** (1923) 529. [5]) Bei der Reaktion Silber + Chlor scheint allerdings bei kleineren Versuchszeiten nicht nur die Diffusionsgeschwindigkeit, sondern auch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit an der Phasengrenze bestimmend zu sein, da die „Konstanten" für Zeiten von z. B. 10 Minuten zu klein ausfielen. [6]) WAGNER, C., loc. cit., Mitteilung I, Gleichung (31) und (35). [7]) TAMMANN, G. und KÖSTER, W., loc. cit.

Tabelle 2. Anlaufgeschwindigkeit Silber + Chlor.

Temperatur °C	Anlaufkonstanten $k \cdot 10^{10}$			Verhältniswerte	
	$p_{Cl_2} = 0{\cdot}04$	$p_{Cl_2} = 0{\cdot}17$	$p_{Cl_2} = 1{\cdot}00$	$\frac{k(p_{Cl_2} = 0{\cdot}04)}{k(p_{Cl_2} = 1{\cdot}00)}$	$\frac{k(p_{Cl_2} = 0{\cdot}17)}{k(p_{Cl_2} = 1{\cdot}00)}$
300	? [1]	? [1]	0·19	—	—
350	0·16	0·34	0·82	0·20	0·41
400	0·35	0·70	2·06	0·17	0·34

Tabelle 3. Anlaufgeschwindigkeit Silber + Brom.

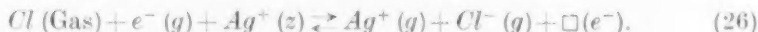
Temperatur °C	Anlaufkonstanten $k \cdot 10^{10}$		Verhältniswert
	$p_{Br_2} = 0{\cdot}09$	$p_{Br_2} = 0{\cdot}23$	$\frac{k(p_{Br_2} = 0{\cdot}09)}{k(p_{Br_2} = 0{\cdot}23)}$
200	0·23	0·38	0·61
250	0·53	0·91	0·58
300	0·96	1·78	0·54
350	1·21	2·32	0·52
400	1·15	2·27	0·50

wesentlich verschieden sind. Die Beobachtung der Anlauffarben nach Tammann und Köster führt nur zu Aussagen über das Anfangsstadium mit sehr kleinen Schichtdicken. Das primäre Reaktionsprodukt (besonders bei tieferer Temperatur und in feuchten Gasen) ist aber nach den Beobachtungen von V. Kohlschütter und E. Krähenbühl [2]) ein instabiler Zustand; erst bei grösseren Schichtdicken erfolgt eine Umwandlung zu stabileren Zuständen, die für die hier mitgeteilten Wägungsversuche massgebend sind.

Silberchlorid und Bromid sind Stoffe mit überwiegender Ionenleitung, und zwar auch bei Überschuss an Halogen, wie aus der kaum merkbaren Variation der Gesamtleitfähigkeit (vgl. unten) zu entnehmen ist. Hieraus folgt die Einordnung in Hauptgruppe II der Anlaufvorgänge, und weiterhin wegen der starken Abhängigkeit vom Halogendruck die Einordnung in Gruppe 5 (Halogenüberschuss = Metalldefizit, Elektronendefektleitung) [3]).

[1]) Werte nicht reproduzierbar. [2]) Kohlschütter, V. und Krähenbühl, E., loc. cit. [3]) Unter anderen Versuchsbedingungen — Einwirkung von Licht bei tiefen Temperaturen — tritt jedoch auch Elektronenüberschussleitung auf. Vgl. Lehfeldt, W., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (N. F.) 1 (1935) 171.

Im Anschluss an frühere Arbeiten[1]) kann die Aufnahme von überschüssigem Chlor durch $AgCl$ durch folgende Gleichung beschrieben werden:



$$Cl\,(\text{Gas}) + e^-\,(g) + Ag^+\,(z) \rightleftarrows Ag^+\,(g) + Cl^-\,(g) + \square(e^-). \qquad (26)$$

Chloratome aus der Gasphase entnehmen zur Ionenbildung einzelne Elektronen $e^-\,(g)$ aus den Schalen normaler Gitterbausteine, wodurch Elektronendefektstellen[2]) $\square(e^-)$ entstehen. Die so entstandenen Chlorionen bilden mit Silberionen $Ag^+\,(z)$, die sich zunächst auf Zwischengitterplätzen befinden, ein nach aussen erweitertes $AgCl$-Gitter, dessen Einzelbestandteile mit $Ag^+\,(g)$ und $Cl^-\,(g)$ bezeichnet werden.

Bei dem Massenwirkungsansatz für (21) sind die Konzentrationen der normalen Gitterbestandteile $Ag^+\,(g)$, $Cl^-\,(g)$ und $e^-\,(g)$ praktisch konstant zu setzen, ebenso aber auch die Konzentration der Silberionen auf Zwischengitterplätzen wegen der praktisch konstanten Silberionenleitfähigkeit. Somit gilt:

$$p_{Cl}/\square(e^-) = \text{const} \qquad (27)$$

und weiter:

$$\varkappa_e - \text{proportional}\ \square(e^-)\ \text{proportional}\ p_{Cl}\ \text{proportional}\ p_{Cl_2}^{1/2}. \qquad (28)$$

Gemäss Abschn. 1, Gleichung (10) sowie Satz C folgt weiter, dass die Anlaufgeschwindigkeit proportional $\sqrt{p_{Cl_2}}$ zu erwarten ist. Bei den Versuchen nach Tabelle 1 verhalten sich die Quadratwurzeln der Chlorpartialdrucke wie 0·20 : 0·41 : 1·00, und die beobachteten Geschwindigkeiten zeigen annähernd das gleiche Verhältnis (letzte Spalte der Tabelle 2). Bei den analogen Bromierungsversuchen (Tabelle 2) verhalten sich die Quadratwurzeln der Brompartialdrucke wie 0·62 : 1 und auch hier zeigen die Geschwindigkeiten annähernd das gleiche Verhältnis (letzte Spalte der Tabelle 3).

Aus den beobachteten Anlaufgeschwindigkeiten lassen sich durch Umkehrung von Gleichung (15) die Elektronen-Teilleitfähigkeiten $\varkappa_e^{(a)}$ in halogenhaltiger Atmosphäre berechnen und weiter durch Division mit dem Gesamtleitvermögen $\varkappa$ die relativen Elektronenleitungsanteile $\mathfrak{n}_e^{(a)}$ (vgl. Tabelle 4).

[1]) Vgl. S. 450, Anm. 1; vgl. ferner WAGNER, C. und BEYER, J., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 113. [2]) Diese können unter Umständen als Ag^{2+} oder als Cl (neutral) gedeutet werden.

Tabelle 4. Elektronen-Teilleitfähigkeiten von *AgCl* und *AgBr*.

Temperatur °C	Leitfähigkeit (Ohm⁻¹ cm⁻¹) in Stickstoff nach C. TUBANDT und E. LORENZ[1])		Elektronen-Teilleitfähigkeit $\varkappa_{e^-}$ aus Gleichung (17)		Relativer Elektronen-Leitfähigkeitsanteil n_{e^-}	
	AgCl	*AgBr*	*AgCl* $p_{Cl_2} = 1$	*AgBr* $p_{Br_2} = 0.23$	*AgCl* $p_{Cl_2} = 1$	*AgBr* $p_{Br_2} = 0.23$
200	—	$5.2 \cdot 10^{-4}$	—	$9.0 \cdot 10^{-5}$	—	0.17
250	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	—	$2.0 \cdot 10^{-4}$	—	0.06
300	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.02	0.02
350	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$	0.02	0.005
400	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$3.8 \cdot 10^{-1}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	0.01	0.001

Für *AgBr* bei 200° C und $p_{Br_2} = 0.23$ Atm. folgt so ein relativer Elektronenleitungsanteil von 17 %. Leitfähigkeitsmessungen an einem durchbromierten Silberblech ergaben, dass bei 200° C die Leitfähigkeit von *AgBr* bei $p_{Br_2} = 0.23$ Atm. um etwa 12 % höher als in reinem Stickstoff ist (reversibler Effekt). Der gefundene Leitfähigkeitszuwachs entspricht also grössenordnungsmässig dem bezeichneten Elektronenleitungsanteil. Dieser Nachweis ist eine wesentliche Stütze für die Annahme einer Elektronen-Teilleitfähigkeit, auch wenn unmittelbare Überführungsmessungen nicht vorliegen.

[1]) TUBANDT, C. und LORENZ, E., Z. physik. Chem. **87** (1914) 513.

Darmstadt, Inst. f. anorganische u. physik. Chemie der Techn. Hochschule.

Über die Geschwindigkeit der Reaktion $D_2 + J_2$.

Von

K. H. Geib und A. Lendle.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 4. 36.)

Die Geschwindigkeit der Reaktion $D_2 + J_2$ wird bei Temperaturen zwischen 710° und 780° abs. verglichen mit der Reaktion $H_2 + J_2$. Der Fortgang der Reaktion wurde photometrisch festgestellt. Die Geschwindigkeitskonstante ist im Mittel mit H_2 2·2 mal so gross wie mit 95% schwerem Wasserstoff. Führt man diesen Unterschied ausser auf die verschiedene Stosszahl auf einen Unterschied in den Aktivierungsenergien zurück, so errechnet sich dieser zu 0·75 kcal.

Einleitung.

Die kürzlich erfolgte Veröffentlichung einer theoretischen Arbeit [1]) über die Reaktion von Jod mit schwerem Wasserstoff veranlasst uns, das Ergebnis von einigen Versuchen mitzuteilen, die wir bereits vor 1½ Jahren ausgeführt haben und deren Veröffentlichung wir bisher unterliessen, da die Versuche aus besonderen Gründen nicht in dem geplanten Umfang durchgeführt werden konnten.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war ähnlich der von Bach, Bonhoeffer und Moelwyn-Hughes [2]) bei der Untersuchung der Kinetik von schwerem Wasserstoff mit Brom. Der Fortschritt der Reaktion wurde wie dort durch Messung der Lichtabsorption bestimmt.

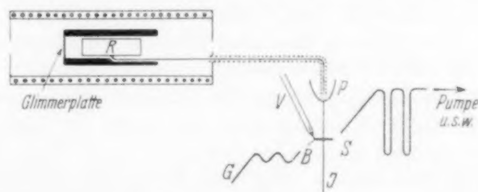


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Das Reaktionsgefäss (der Glasteil der in Fig. 1 skizzierten Anordnung bestand aus Jenaer Geräteglas) befand sich in einem Ofen, der bis auf zwei Glasfenster mit Asbest wärmeisoliert war; um einen sicheren Temperaturausgleich herzustellen,

[1]) Wheeler, A., Topley, B. und Eyring, H., J. chem. Physics 4 (1936) 178.

[2]) Bach, F., Bonhoeffer, K. F. und Moelwyn-Hughes, E. A., Z. physik. Chem. (B) 27 (1934) 71.

war das Reaktionsgefäss R (60 cm³) in einen grösseren Aluminiumblock eingesetzt, dessen Temperatur an verschiedenen Stellen durch Thermoelemente kontrolliert werden konnte. Als Lichtquelle wurde eine sehr konstant geheizte Wolframlampe verwandt, deren Strahlung nach Durchgang durch das Reaktionsgefäss mit einer Photozelle gemessen wurde.

Das Einfüllen des Jods geschah folgendermassen. In das Gefäss G wurde etwa die doppelte Menge des für den Versuch erforderlichen Jods eingewogen. Das Gefäss wurde bei B angeblasen, die beiden U-Rohre mit flüssiger Luft gekühlt und evakuiert. Das Jod wurde einer mehrmaligen Vakuumsublimation unterworfen, indem es immer ein kurzes Stückchen weiter sublimiert wurde, wobei die Kondensationsstelle mit Eis gekühlt wurde. Die letzten Fraktionen wurden durch Abziehen des Glasrohres jeweils entfernt; schliesslich wurde das Jod in J hineinsublimiert und durch Abschmelzen bei S und B von dem übrigen abgetrennt. Etwa die Hälfte des Jods befand sich zum Schluss in der Zuleitung zu der Apparatur oder in den U-Rohren. Die gesamte Menge des nicht in J befindlichen Jods wurde dann zur Kontrolle durch Titration festgestellt.

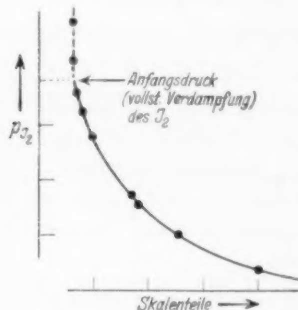


Fig. 2.

Dann wurde die Messanordnung geeicht dadurch, dass bei verschiedenen Temperaturen von J, besonders auch einer Temperatur, bei der die verwendete Jodmenge nahezu ganz verdampft war, die Extinktion des Jods von dem jeweiligen Dampfdruck gemessen wurde. Das Reaktionsgefäss hatte dabei bereits die Versuchstemperatur. Schliesslich wurde das Jod vollständig verdampft und (vgl. Fig. 2) aus dem Verlauf der auf die Photozelle auffallenden Lichtintensität (Skalenteile des Elektrometerausschlags) in Abhängigkeit von der Temperatur von J der Druck des vorhandenen Jods bei vollständiger Verdampfung ermittelt. Das Jod wurde sodann durch Ausfrieren mit flüssiger Luft in J wieder kondensiert, dann wurde J in eine Kältemischung von $-60°$ C eingetaucht, danach in Eiswasser, wobei Luft in das Reaktionsgefäss durch Abbrechen der Spitze S hereingelassen wurde. Sodann wurde das offene Glasrohr mit der Apparatur verblasen. Es wurde wieder ausgepumpt und sehr langsam durch Diffusion durch Palladium gereinigter Wasserstoff eingefüllt, wobei das Jod schon wieder auf die Temperatur von 0° C gebracht wurde. Es wurde stets der gleiche Partialdruck von Wasserstoff eingefüllt, wie vorher für das Jod bestimmt worden war, da sich in diesem Fall die Ausrechnung vereinfachte. Nachdem die Füllung mit Wasserstoff beendet und bei S wieder abgeschmolzen war, wurde dann plötzlich J durch Eintauchen in Paraffin von 130° bis 160° C auf eine Temperatur erwärmt, bei der das Jod mindestens den Dampfdruck hatte, der dem zu erwartenden Gesamtdruck gleich war. Die Verdampfung und Durchmischung erfolgte so im Verlauf von 1 bis 2 Minuten. Im Anschluss daran wurden dann die Messungen des Photostroms ausgeführt. Wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde das an das Zerschlageventil angrenzende Rohr mit der Apparatur verbunden und nach dem Zerschlagen des Ventils das Jod und der Jodwasserstoff in zwei mit flüssiger Luft gekühlten U-Rohren ausgefroren und anschliessend mit $^1/_{100}$ norm. Thiosulfat und Jodat titriert.

Die Verbindung zwischen dem Reaktionsgefäss und J bestand aus etwa 2 mm weitem Rohr, so dass ein KNUDSEN-Effekt nicht vorhanden sein konnte, da bei J_2-Drucken von 20 bis 150 mm *Hg* gearbeitet wurde. Die ausserhalb des Reaktionsgefässes befindliche Jodmenge betrug 2 bis 3%. Das Verbindungsrohr wurde dauernd durch eine elektrische Heizung über die Sättigungstemperatur des Jods erwärmt; die Temperatur wurde durch fünf verschiedene Thermoelemente kontrolliert. Der Becher P hielt das Paraffin von der Heizung fern. Die Temperatur des Paraffinbades wurde bei der Eichung mit einem $^1/_{10}$°-Thermometer, das gegen Thermometer der Reichsanstalt verglichen war, auf 0·01° abgelesen. Sie wurde konstant gehalten durch einen empfindlichen ganz mit Quecksilber gefüllten schlangenförmigen Thermoregulator, der über eine Verstärkerröhre die aus einem dünnen Platindraht bestehende elektrische Heizung steuerte. Das Paraffin befand sich in einem DEWAR-Becher und wurde kräftig gerührt. Die Ofenheizung wurde reguliert durch einen Luft-Quecksilber-Thermoregulator, der ausserhalb des Ofens durch Eintauchen in Eiswasser möglichst temperaturkonstant gehalten wurde. Die Temperatur des Ofens schwankte trotzdem bei einigen Versuchen etwas, insbesondere ergaben sich öfter dauernde kleine Schwankungen, da die Wärmekapazität des Ofens gross war und eine genaue Abgleichung der Dauerheizung und Zusatzheizung des Ofens einige Mühe verursachte. Die Thermoelemente waren geeicht worden durch Eintauchen in erstarrende Metallschmelzen. Für die Versuche wurden insgesamt etwa 100 cm³ D_2 benötigt.

Gang der Untersuchung.

Zunächst wurden einige Versuche mit gewöhnlichem Wasserstoff ausgewertet und dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit den von BODENSTEIN[1]) experimentell festgestellten Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt. Bei der Auswertung der Versuche wurde folgendermassen verfahren.

1. Es wurden die Eichkurven aufgezeichnet (Jodkonzentration in Millimol pro Liter berechnet aus den Joddampfdrucken[2]) gegen Skalenteile des Photometers).

2. Der Erhöhung des Extinktionskoeffizienten des Jods durch die Zufügung von Fremdgas (Wasserstoff) wurde empirisch dadurch Rechnung getragen, dass die beobachteten Skalenteile des Elektrometerausschlages gleichmässig erhöht wurden, für die meisten Versuche um etwa 10% (erste Korrektur).

3. An Hand der Eichkurven wurden dann die zu verschiedenen Reaktionszeiten abgelesenen und so nach 2. korrigierten Elektrometerausschläge rückwärts in Jodkonzentrationen übersetzt.

4. Zur Ausrechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten musste der Gegenreaktion in der von BODENSTEIN angegebenen Weise

[1]) BODENSTEIN, Z. physik. Chem. **29** (1898) 295. [2]) Die J_2-Dampfdruckkurve wurde den LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen entnommen.

Rechnung getragen werden. Dazu war die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten erforderlich. Sie wurden für leichten Wasserstoff nach der von NERNST[1]) angegebenen Formel berechnet, welche Werte liefert, die um etwa 10% von den BODENSTEINschen abweichen. Für die Errechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten war diese Abweichung jedoch nur von ganz unwesentlichem Einfluss. Für schweren Wasserstoff wurden die Gleichgewichtskonstanten aus denen für leichten Wasserstoff unter Benutzung der von UREY und RITTENBERG[2]) errechneten Daten ermittelt.

5. Es wurde noch eine recht beträchtliche zweite Korrektur nötig, um der Erhöhung der Extinktion des Jods durch die Gegenwart des entstandenen Jodwasserstoffes Rechnung zu tragen.

Denn bei den Versuchen, die bis zur Einstellung des Gleichgewichtes etwa ausgedehnt wurden, stellte sich heraus, dass scheinbar viel zu viel Jod im Gleichgewicht vorhanden war. Aus diesem Grunde wurde dann die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches in der oben angegebenen Weise durch Titration[3]) festgestellt, und es ergab sich daraus eine erhebliche Diskrepanz zwischen den durch Titration ermittelten Jodmengen und denen, die unter Auswertung der Eichkurven photometrisch ermittelt waren (vgl. Tabellen 1 und 2). Da es nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Veränderung der Extinktion von Jod und Jodwasserstoff in Abhängigkeit von Zusätzen verschiedener Fremdgase bei verschiedenen Temperaturen, Drucken und in den verschiedenen Spektralgebieten festzustellen, wurde diese zweite Korrektur unter Benutzung der für jeden Versuch festgestellten Differenz der auf die beiden Arten erhaltenen Jodkonzentrationen vorgenommen, unter der Annahme, dass die Erhöhung der optischen Undurchlässigkeit des Jods der jeweiligen Jodwasserstoffkonzentration proportional war.

Die auf diese Art und Weise erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten waren nun über verschiedene Versuchszeiten hinaus befriedigend konstant, stimmten jedoch mit den von BODENSTEIN angegebenen Werten leider nicht mehr so gut überein. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass von BODENSTEIN in diesem Temperaturbereich nur drei Messungen vorliegen und die Abweichung von BODENSTEINS gemessenen Konstanten gegen die, die er aus einer

[1]) NERNST, Z. Elektrochem. **15** (1909) 691. (Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen.) [2]) UREY, H. C. und RITTENBERG, D., J. chem. Physics **1** (1933) 137.
[3]) Die Gleichgewichtskonstanten aus der Titration waren bestenfalls auf 10% sicher.

Tabelle 1 und 2. Zwei Versuche.

Tabelle 1.

T in Grad abs.	Gleichgewichtskonstante K	Zeit Z in Min.	Skalenteile	J_2-Konzentration unkorrigiert in Millimol/Liter	J_2-Konzentration korr. durch Multiplikation mit $1:(1+0\cdot141\ \Delta J_2)$ in Millimol/Liter	k	$k \cdot Z$
D_2 719							
718	—	(0)	(82·5)	2·315	2·315	—	0
		18	87	2·175	2·13	0·069	1·24
718·3	—	24	89·5	2·105	2·04	0·078	1·89
		36	96·5	2·00	1·908	0·086	2·57
719·8	—	93	133	1·63	1·486	0·088	8·16
		120	151	1·515	1·361	0·085	10·25
719·3	0·0264	180	199	1·312	1·150	0·0825	14·85
718	—	240	236	1·20	1·039	0·078	18·65
720	—	960	465	0·738	0·605	—	—
724·2	0·0268	1440	478	0·720	0·588	—	—
	0·029	titriert	—	0·588	ber. 0·571	—	—

$k: 0\cdot085 \pm 0\cdot007$

Tabelle 2.

T in Grad abs.	Gleichgewichtskonstante K	Zeit Z in Min.	Skalenteile	J_2-Konzentration unkorrigiert in Millimol/Liter	J_2-Konzentration korr. durch Multiplikation mit $1:(1+0\cdot123 \cdot \Delta J_2)$ in Millimol/Liter	k	$k \cdot Z$
H_2 717·2	0·0215	(0)	(52·0)	2·88	2·88	—	0
717·2		6	57	2·66	2·59	0·215	1·29
717·2		14	63·2	2·455	2·330	0·195	2·73
717·2		21	70·5	2·275	2·118	0·200	4·20
717·2		47	96	1·856	1·650	0·186	8·65
717·2		60	107	1·733	1·517	0·180	10·8
717·2		120	180	1·300	1·090	0·175	21·0
717·2		160	219·5	1·166	0·961	0·166	26·6
717·2		300	322	0·900	0·724	0·175	52·5
717		1050	389	0·779	0·619	—	—
722·5	0·0219	1400	390	0·780	0·625	—	—
	0·0186	titriert	—	0·625	(ber. 0·658)	—	—
717	0·0198	BODENSTEIN					

$k: 0\cdot173 \pm 0\cdot007$

Zusammenfassung aller Temperaturen errechnete, auch fast so gross ist, wie die Abweichung unserer Konstanten von BODENSTEINS berechneten. Unter Berücksichtigung des indirekten Weges, auf dem unsere Daten erhalten sind, wird man die Übereinstimmung daher als durchaus befriedigend betrachten. Da dann die Korrekturen für

schweren Wasserstoff alle in der gleichen Weise durchgeführt wurden, werden etwaige Fehler dieses Verfahrens dieselbe Fälschung ergeben wie bei den Versuchen mit leichtem Wasserstoff. Die Versuchsergebnisse sind aus den Tabellen und der Fig. 3 ersichtlich. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von leichtem zu schwerem Wasserstoff (95%) wurde bei 700° abs. zu 2·35, bei 760° abs. zu 2·05 gefunden oder korrigiert für reines D_2 2·45 bzw. 2·15. Die Versuche sind zu ungenau, um aus dieser Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitsverhältnisses den Unterschied der Aktivierungsenergie für beide Reaktionen zu ermitteln. Ein Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von 1·4 ist schon wegen der verschiedenen Stosszahlen zu erwarten. Das übrige wird auf einen kleinen Unterschied in den Aktivierungswärmen zurückzuführen sein, der sich danach zu etwa 0·75 kcal errechnet.

Tabelle 3.

Geschwindigkeitskonstanten für die Jodwasserstoffbildung.

	T in Grad abs.	k in $sec^{-1} \cdot (Mol/Liter)^{-1}$		Gesamtdruck mm Hg
		D_2	H_2	
B	700		0·0642 (635)	
†	701	0·038		103
*	715·2		0·18	162
B	716		0·140 (0·129)	
	717·2		0·173	257
	719	0·085		197
*	724·4		0·250	159
	746·5	0·27		287
	749		0·72	249
*	749·2		0·8	280
	751·5		0·75	247
	753·5	0·41		216
*	757·5	0·48		185
*	774·4	0·97		230
B	781		1·34 (1·63)	
	783	1·28		260

B: Bodenstein beobachtet (berechnet). *: Diese Versuche erstreckten sich nur bis etwa 50% des Umsatzes. Die Grösse der Korrektur wurde anderen Versuchen entnommen. †: Bei diesem Versuch hatte sich nach 42 Stunden das Gleichgewicht noch nicht eingestellt. Die Endzusammensetzung wurde titriert.

Es soll noch eine Übersicht der Arrhenius-Aktivierungswärmen gegeben werden, wie sie sich aus den Richtungen der in der Fig. 3 dargestellten Geraden $\log \cdot k$ gegen $1/T$ in diesem Temperaturgebiet errechnen.

BODENSTEIN experimentell	40·5 kcal
BODENSTEIN berechnet . .	43·3 ,,
H_2	43·3 ,,
D_2	46·6 ,,

Die hier für H_2 gezeichnete Gerade wurde zur Berücksichtigung der BODENSTEINschen Experimente absichtlich parallel gelegt zu der Geraden „BODENSTEIN berechnet". Unter ausschliesslicher Berücksichtigung unserer Versuche würde sie der Geraden D_2 parallel zu ziehen sein.

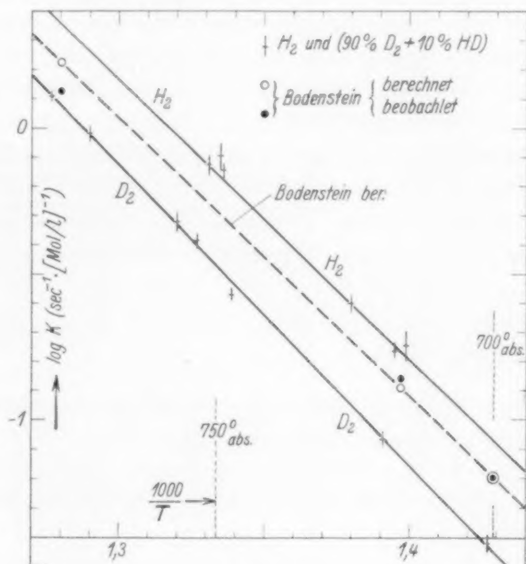


Fig. 3.

Diskussion.

Würde man annehmen, dass der Unterschied in den Nullpunktsenergien von schwerem und leichtem Wasserstoff von 1·8 kcal in vollem Umfang den Unterschied der Aktivierungswärme der beiden Reaktionen hervorruft[1]), so hätte die Reaktion mit leichtem Wasserstoff (unter Berücksichtigung der verschiedenen Stosszahlen) 4·7 mal so schnell verlaufen müssen.

[1]) Bei der Reaktion zwischen Brom und Wasserstoff ist das offenbar zufällig der Fall.

Von EYRING und Mitarbeitern ist aber darauf hingewiesen worden[1]), dass die Nullpunktsenergie des aktivierten Stosskomplexes (der sich in unserem Fall aus Wasserstoff und Jod intermediär bildet) mit zu berücksichtigen ist.

Erwähnung verdient in diesem Zusammenhang der Befund von FARKAS und FARKAS[2]), dass die Ortho-Parawasserstoffumwandlung bei schwerem Wasserstoff etwa dieselbe Aktivierungsenergie erfordert wie bei leichtem, was sich auf diese Weise erklären lässt.

Die eingangs erwähnte Arbeit von WHEELER, TOPLEY und EYRING errechnet nun sogar für die Reaktion $D_2 + J_2$ eine niedere Aktivierungsenergie als für die von $H_2 + J_2$, wenn sie den COULOMB-Anteil der Bindungsenergie durch eine Korrektion von 14% in Rechnung stellen. Sie erhielten auf diese Weise aber eine Aktivierungsenergie von 50 kcal für die Reaktion $H_2 + J_2$. Um mit der experimentell festgestellten Aktivierungsenergie von BODENSTEIN in Einklang zu kommen, benutzten sie dann eine Korrektur von 20% und mit dieser Abänderung berechnen sie ein Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von leichtem Wasserstoff zu schwerem Wasserstoff von 2·6, 2·34 und 2·26 bei Temperaturen von 575°, 700° und 781°. Die überraschend genaue Übereinstimmung mit unseren Zahlen dürfte indessen nur zufällig sein.

Zum Schluss möchten wir Herrn Prof. BONHOEFFER für sein grosses Interesse an dieser Arbeit danken.

[1]) Vgl. auch KASSEL, Kinetics. [2]) FARKAS, A. und L., Proc. Roy. Soc. London (A) **152** (1935) 124.

Untersuchungen an Deuteriumverbindungen.

II. Die Raman-Spektren von Deuteroessigsäure und Deuteroaceton.

Von

Wolfgang Engler.

(Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 4. 36.)

Die Darstellung der Verbindungen CH_3COOD, CD_3COOD und CD_3COCD_3 wird beschrieben. Anschliessend werden die Raman-Spektren der genannten Stoffe mitgeteilt, den Spektren der entsprechenden Verbindungen mit gewöhnlichem Wasserstoff gegenübergestellt und kurz diskutiert.

I. Einleitung.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Darstellungsweise und die Raman-Spektren von CH_3COOD, CD_3COOD und CD_3COCD_3 berichtet. Da es sich in allen Fällen um sehr kostbare Substanzen handelt, die nur in geringer Menge dargestellt werden konnten, wurde mit einer schon erwähnten Mikro-Raman-Anordnung[1]) gearbeitet, deren Beschreibung demnächst erscheinen wird. Die zur Raman-Aufnahme angewendete Substanzmenge betrug durchschnittlich etwa 0·1 cm³.

Sämtliche Raman-Spektren (auch die zum Vergleich benötigten Spektren der entsprechenden Verbindungen mit gewöhnlichem Wasserstoff) sind mit derselben Apparatur unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen worden. Dabei wurde sowohl mit ungefiltertem als auch mit gefiltertem *Hg*-Licht erregt, um Zuordnungsfehler auszuschalten.

Bei der Darstellung und Reinigung der Verbindungen musste mit grösster Vorsicht und womöglich unter Luftabschluss gearbeitet werden, um einen eventuellen Austausch zwischen Deuteriumatomen und den Wasserstoffatomen des H_2O (Wasserdampf der Luft!) zu verhindern.

[1]) Dadieu, A. und Kopper, H., Anz. Akad. Wiss. Wien **1935**, Nr. 8.

II. Darstellung der Verbindungen.

CH_3COOD: Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von 99·6%igem D_2O auf Acetylchlorid erhalten und durch viermalige Destillation bei vermindertem Druck (jedesmal wurde Vorlauf und Rückstand verworfen) gereinigt.

CD_3COOD: Die Darstellung erfolgte auf dem Umwege über die Deuteromalonsäure $CD_2(COOD)_2$. Kohlensuboxyd wurde mit 99·6%igem D_2O zur Reaktion gebracht und die erhaltene Malonsäure oberhalb ihres Schmelzpunktes (bei 140° bis 150° C) unter vermindertem Druck zersetzt. Man gewinnt fast quantitativ CD_3COOD unter Kohlendioxydabspaltung. Die Reinigung erfolgte wieder durch viermalige Vakuumdestillation, wie bei CH_3COOD. Die gewöhnliche Essigsäure für die Vergleichsaufnahme wurde auf analoge Weise hergestellt.

CD_3COCD_3: Die Verbindung CD_3COOD wurde mit dem gleichen Gewicht 99·6%igem D_2O verdünnt und auf $BaCO_3$ einwirken gelassen. Man erhält nach Beendigung der Reaktion und Trocknung bei 150° bis 160° C im Vakuum die Verbindung $(CD_3COO)_2Ba$, die dann in bekannter Weise thermisch zersetzt wurde und Deuteroaceton — CD_3COCD_3 — lieferte. Die Reinigung erfolgte durch fünfmalige Destillation im Vakuum. Auch hier wurde das gewöhnliche Aceton für die Vergleichsaufnahme nach der analogen Methode hergestellt.

III. Versuchsergebnisse und Diskussion.

Zunächst werden die erhaltenen Raman-Spektren der Verbindungen CH_3COOD, CD_3COOD und CD_3COCD_3 den Spektren der entsprechenden Verbindungen mit gewöhnlichem Wasserstoff gegenübergestellt. In der ersten Klammer stehen die geschätzten relativen Intensitäten, in der zweiten Klammer sind die *Hg*-Linien angegeben, von welchen die betreffenden Raman-Frequenzen erregt wurden.

CH_3COOH: 452 (1) (*k, e*); 626 (3) (*k, e*); 897 (4) (*k, i, e*); 1030 (0) (*e*); 1121 (0) (*e*); 1281 (1/2b) (*e*); 1371 (1/2b) (*k, e*); 1438 (3b) (*k, e*); 1673 (3b) (*e*); 2942 (6b) (*q, p, o, k, i, e*); 3019 (1b) (*k*).

CH_3COOD: 449 (1) (*k, e*); 596 (3) (*k, e*); 860 (4) (*k, i, e*); 1102 (1b) (*k, e*); 1325 (2b) (*k, e*); 1445 (3b) (*k, e*); 1656 (3b) (*e*); 2942 (6b) (*q, p, o, k, i, e*); 3020 (1b) (*k*).

CD_3COOD: 404 (1) (*k, e*); 506 (1) (*k, e*); 582 (3) (*k, e*); 799 (4) (*k, i, e*); 926 (1/2b) (*e*); 1040 (2b) (*k, e*); 1092 (3b) (*k, e*); 1344 (0) (*k, e*); 1656 (3b) (*e*); 2069 (0) (*q, k, e*); 2119 (5b) (*q, k, i, e*); 2183 (2b) (*k, i, e*).

CH_3COCH_3: 396 (1) (e); 490 ($^1/_2$) (k, e); 531 (3b) (k, e); 590 (0) (e); 791 (8) (k, i, g, f, e); 922 (1b) (k, e); 1068 (2) (k, e); 1226 (2) (k, e); 1357 (1b) (k, e); 1433 (5b) (k, e); 1713 (5b) (q, e); 2839 ($^1/_2$b) (k); 2923 (10b) (q, p, o, m, k, i, e); 2968 (1b) (q, p, e); 3005 (1b) (q, o, k, i, e).

CD_3COCD_3: 335 (1) (k, e); 413 (1) (k, e); 483 (3b) (k, e); 700 (8) ($k, i, \pm e$); 894 (2) (k, e); 1038 (4sb) (k, e); 1093 (2b) (k, e); 1257 (1b) (k, e); 1710 (5b) (q, e); 2060 ($^1/_2$) (q, p, o, k, i, e); 2117 (10b) (q, p, o, k, i, f, e); 2179 (1) (q, p, o, k, i, e); 2226 (1) (q, p, o, k, e); 2260 (3b) (q, p, o, k, e).

Zu den drei Essigsäuren ist folgendes zu bemerken. Das Spektrum der gewöhnlichen Essigsäure stimmt mit den bisherigen Beobachtungen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Frequenzen 1030 und 1121 cm^{-1} sind sehr schwach und nur auf der Filteraufnahme beobachtet worden; aber auch andere Autoren (vgl. z. B. Ganesan-Venkateswaran[1]) geben diese Linien an. Die Frequenz 2990 cm^{-1}, die beispielsweise von Daure[2]) oder Kohlrausch-Köppl-Pongratz[3]) gefunden wurde, konnte nicht beobachtet werden.

Das Spektrum der Verbindung CH_3COOD wurde von Angus-Leckie-Wilson[4]) angekündigt, ist jedoch bisher nicht erschienen.

Die Verbindung CD_3COOD wurde von Angus-Leckie-Wilson (loc. cit.) untersucht. Die von diesen Autoren gefundenen Werte stimmen zum Teil sehr gut mit den von mir erhaltenen Frequenzen überein, bei einigen Linien aber sind erhebliche Abweichungen festzustellen. Ausserdem ist bei Angus-Leckie-Wilson die Zahl der Frequenzen geringer. Aus der folgenden Gegenüberstellung der beiden Beobachtungen (A = Angus-Leckie-Wilson, E = Engler) sind diese Unterschiede ersichtlich.

CD_3COOD (A)	411	—	580	800	—	1025	1093	—	1657	—	2150	2218
CD_3COOD (E)	404	506	582	799	926	1040	1092	1344	1656	2069	2119	2183

In welcher Weise die Frequenzen beim Übergang von CH_3COOH nach CD_3COOD verschoben werden, geht aus der folgenden graphischen Darstellung hervor (Fig. 1).

In dieser Darstellung sind bei CH_3COOH die schwachen Frequenzen 1030 und 1127 cm^{-1} weggelassen, ebenso bei CD_3COOD die

[1]) Ganesan, A. S. und Venkateswaran, S., Indian J. Physics **4** (1929) 196.
[2]) Daure, P., Ann. Physique (10) **12** (1929) 375.
[3]) Kohlrausch, K. W. F., Köppl, F. und Pongratz, A., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 242.
[4]) Angus, W. R., Leckie, A. H. und Wilson, C. L., Nature **135** (1935) 913.

Linien 1340 und 2069 cm^{-1}. Die Frequenz bei etwa 600 cm^{-1} erfährt bei der Verbindung CD_3COOD eine Aufspaltung, möglicherweise ist sie auch bei den zwei anderen Stoffen eine Doppellinie.

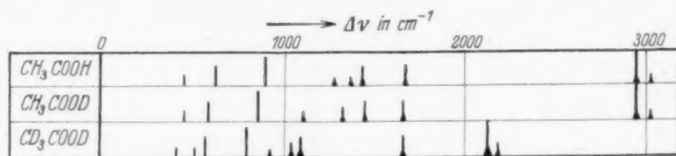


Fig. 1.

Das Spektrum des gewöhnlichen Acetons stimmt mit den bisherigen Beobachtungen gut überein. In der folgenden Fig. 2 sind die Frequenzen für schweres und gewöhnliches Aceton graphisch dargestellt.

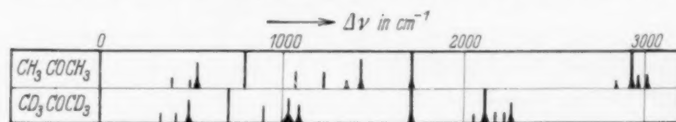


Fig. 2.

Die schwachen Frequenzen 590 und 922 cm^{-1} des gewöhnlichen Acetons, sowie die Linie 1257 cm^{-1} des schweren Acetons wurden nicht berücksichtigt.

Wie man sieht, bleibt nur die *CO*-Frequenz bei 1710 cm^{-1} unverändert, während alle anderen Linien in mehr oder minder starkem Masse nach niederen Werten verschoben erscheinen. Die Frequenz 1038 cm^{-1} ist auffallend breit und verhältnismässig stark. Vermutlich handelt es sich um eine Doppellinie. Bemerkenswert ist noch, dass im Gebiet der *C-D*-Frequenzen bei etwa 2100 bis 2200 cm^{-1} fünf Linien gefunden wurden, während für gewöhnliches Aceton nur vier entsprechende *C-H*-Frequenzen beobachtet worden sind.

Die eingehende Diskussion dieser Ergebnisse soll bis zum Vorliegen eines umfangreicheren experimentellen Materials verschoben werden.

Autorenregister von Band 32.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 36. 1200.

Die Figurenunterschriften sind **nicht** auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, dass Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Weitere Kosten müssen den Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig C1, Linnéstr. 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Lotzestrasse 3, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Würzburg, Keesburgstrasse 28.